

Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas

Autora:

Paloma Trueba Muñoz



Directores:

Yadir Torres Hernández

José Antonio Rodríguez-Ortiz

Juan José Pavón Palacios

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Tesis Doctoral
Diseño Avanzado en Ingeniería Mecánica

Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas

Autor:

Paloma Trueba Muñoz

Directores:

Yadir Torres Hernández (Profesor Titular, U. Sevilla)

José Antonio Rodríguez Ortiz (Profesor Titular, U. Sevilla)

Juan José Pavón Palacios (Profesor Titular, U. Antioquia)

Departamento de Ingeniería y Ciencias de los Materiales y el Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016

Tesis doctoral: *Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas*

Autor: Paloma Trueba Muñoz

Tutor: Yadir Torres Hernández

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

A Pilar, Fernando, Armando, Alejandro, Paula, David, Antonio y Blanca: porque sois el futuro y quizás algún día encontréis vuestra motivación en el esfuerzo que hay detrás de este trabajo.

A los que no están y hubieran disfrutado de este momento.

A mi marido, siempre.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, a través del Proyecto MAT2010-20855. Además, la autora quiere agradecer de manera especial a sus directores todo el apoyo incondicional y el aprendizaje que ha recibido de ellos durante el desarrollo de esta Tesis: gracias a Yadir, José y Juanjo por creer en mí desde el principio. También agradece a los estudiantes I. Rube, M. Sevilla, J.A. Ramos, L. Lerma, F.J. González, P. Cantalejo, y P. Kamm, así como al profesor F. García-Moreno y a los técnicos de laboratorio J. Pinto, M. Madrid y M. Sánchez por su colaboración en algunas de las tareas experimentales de esta Tesis Doctoral.

La diferencia de rigidez entre el tejido óseo y los implantes de Titanio (Ti) implica un apantallamiento de tensiones que promueve la reabsorción ósea y un incremento de la probabilidad de fractura. Los objetivos principales de este trabajo son el diseño, la fabricación y la caracterización de sólidos cilíndricos de Ti comercialmente puro, Ti cp, con porosidad gradiente (longitudinal y radial); su propósito es “replicar” la estructura altamente jerarquizada del tejido óseo y mejorar la biofuncionalidad del futuro implante. Se implementan dos rutas de procesamiento: pulvimetalurgia (PM) convencional y la técnica de espaciadores (cloruro de sodio, NaCl). Las muestras obtenidas con porosidad gradiente longitudinal son: i) 6 capas, 0-90 MPa, y ii) 30/40/50 %vol. de NaCl y 800 MPa. Las muestras obtenidas con porosidad gradiente radial (núcleo, centro y exterior) son: i) 500, 250 y 125 MPa, y (ii) 20/40/60 %vol. de NaCl y 800 MPa. Las temperaturas de sinterización fueron de 1100°C (PM) y de 1250°C (espaciadores), ambas durante 2 h y en alto vacío. La caracterización incluye: la densidad, el tamaño y distribución de la porosidad gradiente, el Módulo de Young (convencional y dinámico) y el límite de fluencia. Los diseños de porosidad gradiente evaluados permiten alcanzar un equilibrio biomecánico (resistencia y rigidez acorde a los requisitos de reemplazo del hueso cortical) y biofuncional (facilitar el crecimiento del tejido óseo hacia el interior del implante). A pesar que la técnica de espaciadores es más costosa, esta permite una mayor variación y control de la porosidad. El novedoso dispositivo de compactación secuencial diseñado, optimizado e implementado en esta tesis, resulta adecuado para fabricar cilindros con porosidad gradiente radial y una excelente integridad estructural en verde. El mismo permite controlar la porosidad radial, variando la presión de compactación y/o el contenido de espaciador, así como combinar polvos de familia de materiales distintos. El desarrollo tiene una aplicación potencial elevada, destacando los implantes óseos, las piezas auto lubricadas, los disipadores de calor de alta eficiencia y la simulación de combustibles nuclear gastado.

The stiffness difference between the bone tissue and titanium (Ti) implants is frequently related to stress-shielding problems, bone reabsorption and increasing of probability of fracture. The main objectives of this work are design, fabrication and characterization of cylindrical porous solids of commercially pure Ti (cpTi) with gradient porosity (longitudinal and radial); these samples are designed to "replicate" the high hierarchical structure of bone tissue, improving the biofunctionality of the future implant. Two processing routes are implemented: conventional powder-metallurgy (PM) technique and the space holder (sodium chloride, NaCl) one. Different cylinders with longitudinal gradient porosity were produced: i) 6 layers, 0-90 MPa; and ii) 30/40/50 % vol. of NaCl under 800 MPa. Additionally, some others cylinders with radial gradient porosity (core and outer): i) 500, 250, and 125 MPa; and ii) 20/40/60 % vol. NaCl with 800 MPa. The sintering temperatures were 1100°C (PM) and 1250°C (space holder), both during 2 h in high vacuum. The samples characterization pursuit determining different parameters: density, size and distribution of the gradient porosity, Young's modulus (conventional and dynamic), and yield strength. Evaluations of gradient porosity designs allow achieving a balance between biomechanical (strength and stiffness) and biofunctional properties (in-growth of bone tissue into the implant). Despite space holder technique appears more expensive, it allows a higher control and variation of porosity. The novel compaction device developed was designed, optimized and implemented, it is appropriate to fabricate cylinders with a radial gradient porosity. It allows to control the gradient radial porosity changing compaction pressure, spacer content, or combining different materials family powders. The development has a high potential application: bone implants, self-lubricating parts, high efficiency heat sinks and spent nuclear fuels simulation.

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	III
ABSTRAC.....	V
ÍNDICE	VII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABLAS	XVIII

PARTE PRIMERA

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL HUESO.....	6
1.2. MATERIALES DE USO CLÍNICO: BIOMATERIALES.....	10
1.2.a. ¿QUÉ ES UN BIOMATERIAL?	11
1.2.b. BREVE HISTORIA DEL LOS BIOMATERIALES.....	12
1.2.c. REQUISITOS CLÍNICOS DE LOS BIOMATERIALES	13
1.2.d. BIOMATERIALES EMPLEADOS EN LA PRÁCTICA CLÍNICA	14
Biocerámicos	17
Biopolímeros.....	18
Biomateriales Metálicos	19
1.3. TITANIO Y SUS ALEACIONES	21
1.4. OBTENCIÓN DE MATERIALES METÁLICOS POROSOS	28
1.4.a. ¿QUÉ ES UN MATERIAL POROSO?	28
1.4.b. CLASIFICACIÓN DE TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE MATERIALES POROSOS	29
1.5. METALES POROSOS A PARTIR DE LÍQUIDO	32
1.5.a. TÉCNICAS que emplean ESPACIADORES	32
1.5.b. TÉCNICAS DE GASES	33
1.6. METALES POROSOS A PARTIR DE POLVO.....	35
1.6.a. TÉCNICAS QUE EMPLEAN PARTÍCULAS DIFERENTES.....	36
1.6.b. TÉCNICAS CON VARIACIÓN DE PRESIONES DE COMPACTACIÓN.....	37
1.6.c. TÉCNICAS DE ESPACIADORES.....	39
1.6.d. TÉCNICAS DE GASES	40
1.6.e. TÉCNICA DE IMPRESIÓN EN 3D	42
1.6.f. TÉCNICA DE AUTO PROPAGACIÓN A ALTA TEMPERATURA (SHS)	43

1.6.g. TÉCNICAS DE SUPERPOSICIÓN DE LÁMINAS O CAPAS	44
1.6.h. TÉCNICAS CON LÁSER	46
1.6.i. TÉCNICAS CON CAMPO ELÉCTRICO	48
1.6.j. TÉCNICAS CON HAZ DE ELECTRONES	51
1.7. METALES POROSOS A PARTIR DE PREFORMA.....	53
1.8. FABRICACIÓN DE METALES POROSOS A PARTIR DE SUSPENSIÓN DE POLVO	53
1.9. APORTACIÓN DEL GRUPO APoRoSas DE LA US.....	56
 CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	59
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	59
2.2. OBJETIVOS PARCIALES.....	60
 CAPÍTULO 3: RESUMEN DE RESULTADOS	63
3.1. GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD,	67
3.1.a. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL	67
3.1.a.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN.....	67
3.1.a.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	72
3.1.a.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	76
3.1.b. TÉCNICAS DE ESPACIADORES	79
3.1.b.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN	80
3.1.b.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	84
3.1.b.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	89
3.2 DISEÑO, FABRICACION E IMPLEMENTACIÓN DE NUEVO DISPOSITIVO PARA LA OBTENCIÓN DE GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD	93
3.2.a. DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DE UN DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN NOVEDOSO	94
3.2.b. FABRICACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN DISEÑADO.....	100
3.2.c. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE LOS DISEÑOS GRADIENTES CON POROSIDAD RADIAL.....	108
 CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN	119
4.1. GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD	119
4.1.a. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL	119

4.1.a.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN.....	119
4.1.a.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	121
4.1.a.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	123
4.1. b. TÉCNICAS DE ESPACIADORES	125
4.1.b.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN	125
4.1.b.2 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES.....	126
4.1.b.3 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	129
4.2. DISEÑO, FUNCIONAMIENTO E IMPLEMENTACION DE NUEVO DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD	132
4.2.a. DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DEL DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN.....	132
4.2.b. IMPLEMENTACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PRENSADO UNIAXIAL	136
4.2.b.1. IMPLEMENTACIÓN DE RUTAS PULVIMETALÚRGICAS CONVENCIONALES	142
4.2.b.2. IMPLEMENTACIÓN POR TÉCNICAS DE ESPACIADORES	143
4.2.c. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE LOS DISEÑOS GRADIENTES CON POROSIDAD GRADIENTE RADIAL OPTIMIZADA	145
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	151
5.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CILINDROS CON UN GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD	151
5.2.DISEÑO, FABRICACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN NOVEDOSO PARA LA OBTENCIÓN DE PIEZAS CON UN GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD	153
BIBLIOGRAFÍA.....	157
PARTE SEGUNDA	
COMPENDIO DE TRABAJOS	169
Designing, processing and characterization of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions. Materials & Design.....	171
Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space- holder technique. Journal of Materials Science	181
Titanium for Biomedical Application with Radial Graded Porosity: Development of a Novel Compaction Device. VIII Pan-American Health Care Exchanges Conference.	193
Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants. Materials & Design.....	197
Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso. Patente de invención P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas.....	209

Figura 1.1. Resistencia del hueso humano vs edad y género. Imágenes de hueso trabecular en cadera de mujer: sano y 30 años de edad vs osteoporótico y 60 años.

Figura 1.2. Gráfica del aumento de la esperanza de vida en España.

Figura 1.3. Atleta paralímpico preparándose para la competición e implantes dentales.

Figura 1.4. 1) Escalera en La Sagrada Familia, Barcelona, España; diseño bioinspirado en caracolas marinas de Antonio Gaudí; 2) “El árbol de la vida” en Expo Milán 2015, Italia; diseño bioinspirado en “árboles dragón” de Marco Balich; 3) Metropól Parasol, Sevilla, España; diseño bioinspirado de Jürgen Mayer en hueso trabecular; 4) Torre Eiffel, París, Francia; diseño bioinspirado en hueso trabecular; 5) líneas de tensión y compresión en hueso de rodilla; 6) líneas de tensión y compresión en cabeza de fémur en cadera.

Figura 1.5. Tipología general de huesos: largos, cortos, planos e irregulares.

Figura 1.6. Morfología diferenciada del hueso: cortical y esponjoso.

Figura 1.7. Actividad de remodelado óseo. Acoplamiento de la actividad de los osteoclastos y osteoblastos.

Figura 1.8.- Diagrama tensión-deformación en un ensayo de tracción en el hueso.

Figura 1.9. Brazo biónico desarrollado por la Universidad de Tecnología de Chalmers, Suecia, en 2014 y piel artificial desarrollada por la Universidad de Granada, *España*, en 2010.

Figura 1.10. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biocerámicos y detalle de materiales y aplicaciones concretas.

Figura 1.11. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biopolímeros y detalle de materiales y aplicaciones concretas.

Figura 1.12. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biometales y detalle de materiales y aplicaciones concretas.

Figura 1.13. Esquema de interacción en la intercara del implante huésped y el tejido que lo aloja (factores que influyen en la osteointegración).

Figura 1.14. Fallos en el proceso de osteointegración de un implante dental de Ti adaptado: 1) esquema de formación de tejido fibroso en superficie de contacto; 2) esquema de proceso de colonización bacteriana; 3) imagen real de aflojamiento de implante; 4) Imagen real de colonización bacteriana y periimplantitis.

Figura 1.15. Sección longitudinal ilustrativa de implante dental de Ti. Imagen de Rayos X de dos implantes mandibulares, donde se observa la pérdida de masa ósea y el fallo de la osteointegración.

Figura 1.16. Transmisión de esfuerzos en prótesis de cadera e imagen de Rayos X donde se observa la reabsorción ósea y el efecto del apantallamiento de tensiones, relacionado con escala de valores de Módulo de elasticidad en diferentes biomateriales y hueso.

Figura 1.17. Espuma de Al fabricada por réplica de polímero con metal fundido en la Universidad de Aachen, Alemania, para realizar pequeñas piezas.

Figura 1.18 Esquema de la fabricación de espuma de Al por el método de inyección de gas en metal fundido (tipo *NORSK -HYDRO* y *CyMAT*), e imagen real de la misma.

Figura 1.19. Sistema eutéctico general de aplicación en algunos metales y aleaciones con hidrógeno, que nos permite la obtención de materiales tipo *GASARs*. Espuma de aluminio fabricada por esta técnica.

Figura 1.20. Micrografía de material sinterizado con tres zonas diferenciadas que se corresponde con tres tamaños de partículas de Ti empleados por el autor.

Figura 1.21. Imágenes de secciones longitudinales en SEM adaptadas de. Aleación 42CrMo4 con contenidos de espaciador 40 y 60% de sal conformado por MIM.

Figura 1.22. Esquema de conformado de metales porosos con espaciadores. Detalle de la eliminación de NaCl empleado en polvo de Ti, por inmersión de agua, mediante ciclos de eliminación (Universidad de Sevilla).

Figura 1.22. Esquema de generación de poros mediante Ar atrapado y posterior expansión.

Figura 1.24. Comportamiento de expansión a 750°C, de TiH_2 en aluminio: volumen vs tiempo en cuatro punto diferentes del proceso. Panel sándwich con núcleo de espuma de aluminio (espesor 12 mm) y dos hojas exteriores (Fraunhofer y Studiengesellschaft Stahlanwendungen).

Figura 1.25. Tres modelos diferentes de esqueletos para Ti poroso empleando software de reconstrucción 3D (Imita ®; Materialise). Los gráficos muestran A) porosidad, B) tamaño de poro en función de la altura de los esqueletos y C) distribución de tamaño de poro para los tres modelos. Imagen de fabricación de réplica de cabeza de fémur por impresora 3D. Prueba de implante cráneo-facial diseñado por scan CT y fabricado por prototipado de esqueleto de mallas.

Figura 1.26. Microfotografía y fotografía del desarrollo comercial de implantes NiTi porosos, *intervertebral fusión* por técnicas SHS (Actipore™, Biorthex, Canadá).

Figura 1.27. Esquema del proceso empleado en la fabricación de Ti_6Al_4V porosos sobre núcleo sólido de Dewidar y Lim en 2008. Configuraciones de gradientes de porosidad estudiadas por X. Miao y D. Sun en su trabajo *Graded/gradient porous biomaterials* en 2010.

Figura 1.28. Esquema del proceso de sinterización por láser de polvos metálicos, donde se aprecia la secuencia de sinterizado capa sobre capa.

Figura 1.29. Imagen de microscopía SEM del implante dental fabricado por Traini, Mangano, Sammons, Macchi, Piattelli en 2008, mediante la técnica de sinterización por fusión selectiva con láser (SLS).

Figura 1.30. Esquema del sistema de aplicación de *electric current assisted sintering* (ECAS), para fabricación de materiales porosos homogéneos.

Figura 1.31. Representación de las técnicas variantes de sinterización por resistencia (RS), en función de su rango de aplicación industrial.

Figura 1.32. Implantes de Ti_6Al_4V desarrollados por EBM Arcan. Imagen izquierda: copas acetabulares. Imagen central: cráneo maxilofacial. Imagen derecha: Microestructura de aleación Ti_6Al_4V sinterizada.

Figura 1.33. Esferas de acero inoxidable sinterizadas. Diámetro de piezas 20 mm.

Figura 1.34. Etapas del proceso de fabricación de espumas metálicas por inmersión de esqueletos: 1) Preparación de esqueleto de material polimérico, 2) Inmersión en mezcla adecuada y posterior secado de la misma, 3) Eliminación de esqueleto por proceso térmico. Imagen real de espuma de Ti fabricada por esta técnica.

Figura 1.35. Modelo de formación de dendritas y compactación de partículas durante el moldeo por congelación dirigida y micrografía de Ti poroso obtenido por este proceso, donde se observa la direccionalidad de los poros generados.

Figura 1.36. Esquema del proceso de electro-deposición sobre polímeros para generar espumas metálicas. Imagen, espuma Recemat®.

Figura 2.1. Esquema representativo de los objetivos generales del presente trabajo, tipología de gradiente de porosidad y rutas a analizar.

Figura 3.1. Resumen de todas las rutas y diseños de gradiente longitudinal y radial desarrollados.

Figura 3.2. Resumen de las rutas y diseños de gradiente longitudinal desarrollados mediante PM convencional a varias presiones de compactación y *loose-sintering*.

Figura 3.4. Condiciones de prensado y sinterizado, y resultados de las rutas 4 y 5. Valoración cualitativa de las muestras obtenidas en cada caso.

Figura 3.3. Condiciones de compactación, sinterización y resultados de las rutas 1, 2 y 3. Valoración cualitativa de la muestra obtenida en cada caso.

Figura 3.5: a) Resultados de la porosidad total e interconectada medida por el método de Arquímedes en las muestras fabricadas por las rutas 4 y 5. b) Resultados de la porosidad total medida por análisis de imagen en las muestras fabricadas por las rutas 4 y 5.

Figura 3.6. Micrografías (200X) de las muestras fabricadas por ruta 4 (izquierda) y ruta 5 (derecha), donde se observa el gradiente longitudinal obtenido en cada caso.

Figura 3.7. Resultados de los parámetros morfológicos de la porosidad en rutas 4 y 5: diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia entre poros (λ) y contigüidad del poro (C_p).

Figura 3.8. Curvas tensión-deformación obtenidas del ensayo de compresión. Imagen superior muestras de ruta 4 y probeta monolítica LSSV sinterizada a 1000 °C. Imagen inferior muestras de ruta 5 y probeta monolítica LSSV sinterizada a 1100 °C (LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*).

Figura 3.9. Módulo de Young experimental evaluado globalmente por técnicas de ultrasonidos frente a valores teóricos y en cada capa calculados con el modelo de Nielsen en ruta 4 y 5.

Figura 3.10. Resumen de los diseños de porosidad gradiente longitudinal por PM y espaciadores (NaCl) a 600 y 800 MPa, con 3 capas y diferentes contenidos de espaciador en %vol. La imagen muestra el contenido de NaCl por capa y el contenido global en la muestra.

Figura. 3.11. Cinética de eliminación de NaCl en los diferentes diseños gradiente longitudinal, por PM y espaciadores a la misma presión de compactación: a) 600 MPa; b) 800 MPa; c) comparación de dos diseños gradiente frente a los correspondientes monolíticos a 800 MPa.

Figura 3.12. Fotografías tomadas durante la eliminación de NaCl de las muestras en verde, después del secado y después de la sinterización.

Figura 3.13. Porosidad total and interconectada obtenida tras la sinterización de los diseños fabricados por PM y espaciadores a la misma presión de compactación.

Figura. 3.14. Collage de fotomicrografía óptica que muestra la porosidad en la sección longitudinal de los diferentes diseños de porosidad gradiente longitudinal, por PM y espaciadores a la misma presión de compactación

Figura 3.15. Parámetros morfológicos de la porosidad en las muestras con diseño gradiente 30/50/30 y 70/50/70 para 600 MPa y 800 MPa de presión de compactación, medidos en cada capa y en cada intercara: a) porosidad total (%), b) factor de forma (F_f), c) distancia media entre poros (λ) y d) diámetro equivalente (D_{eq}).

Figura 3.16. Curvas resultantes del ensayo de compresión de cilindros de Ti con porosidad monolítica y cilindros de Ti con el nuevo diseño de porosidad gradiente longitudinal fabricados. Se incluye como referencia σ_y del hueso cortical.

Figura 3.17: Diagrama comparativo de módulos de Young frente a porosidad total de los resultados del presente trabajo y de trabajos previos: i) PM convencional con porosidad homogénea y con porosidad gradiente; ii) técnica de espaciadores con porosidad homogénea y con porosidad gradiente.

Figura 3.18. Figura ilustrativa de despiece del dispositivo de compactación secuencial para la obtención de cilindros con gradiente radial de porosidad en el caso de $N = 3$.

Figura 3.19. Sección longitudinal del dispositivo en el momento de compactación de núcleo para el caso $N = 3$: 1) matriz, 2) sufridera, 3) punzón casquillo de la capa $N = 3$, 4) punzón casquillo de la capa $N = 2$, 5) polvo Ti c.p. y 6) punzón-núcleo.

Figura 3.20. Sección longitudinal del dispositivo durante la compactación de capa 2 para el caso $N = 3$: 1) matriz, 2) sufridera, 3) punzón casquillo de la capa $N = 3$, 4)

punzón casquillo de la capa N = 2, 5) polvo Ti c.p. y 6) punzón-núcleo, 7) utillaje de centrado, 8) centrador.

Figura 3.21. Sección longitudinal del dispositivo durante la extracción de capa 2 para el caso N= 3: 1) matriz, 3) punzón casquillo de la capa N = 3, 5) polvo Ti c.p., 9) base extractora, 10) suplemento base extractora de capa N = 2 y 11) extractor de capa N = 2.

Figura 3.22. Fotografía de todos los componentes del dispositivo fabricados: matriz, sufridera, sistema de compactación, utillaje de extracción y de centrado.

Figura 3.23. Imágenes SEM y/o granulometría de polvo utilizado: a) Titanio c.p.; b) Cloruro sódico; c) Bicarbonato de amonio.

Figura 3.24. Núcleo en verde de Ti c.p. y NaCl, apoyado en sufridera tras compactación a 800 MPa y extracción.

Figura 3.25. Etapas consecutivas de fabricación de la capa 2: a) centrado del núcleo; b) colocación de centrador sobre núcleo; c) colocación y fijación del utillaje de centrado; d) vertido de polvo de Ti c.p.; e) compactación del polvo para fabricar N = 2 (800 MPa); f) extracción del compacto en verde con el utillaje correspondiente.

Figura 3.26. Compacto en verde: Núcleo (20 %vol. NaCl) y N = 2 (40 %vol. NaCl).

Figura 3.27 Cilindro en verde (imagen en perspectiva y lateral): Núcleo (20% vol NaCl), N = 2 (40 %vol. NaCl), y N = 3 (60 %vol. NaCl). Nota: presencia de sal en las paredes de la pieza.

Figura 3.28 Cilindros en verde compactados con el dispositivo fabricado: a) Ti c.p con presiones de compactación de 125 MPa (núcleo), 250 MPa (N = 2) y 500 MPa (N = 3); b) Ti c.p con 20, 40, 60 %vol. de bicarbonato de amonio en núcleo, N = 2 y N = 3, respectivamente; c) Óxido de cerio con núcleo (700 MPa; 0%vol. EBS), N = 2 (700 MPa; 3,5%vol. EBS) y N = 3 (450 MPa; 7%vol. EBS). (EBS = *Ethylene-Bis-Stearamide*).

Figura 3.29. Cinética de la pérdida de NaCl en el compacto con gradiente radial (20 %vol. NaCl en el núcleo, 40 %vol. en la capa intermedia y 60 %vol. en la exterior).

Figura 3.30. Cilindros de Ti c.p. de 3 capas concéntricas tras la eliminación del espaciador: NaCl y bicarbonato de amonio.

Figura 3.31 Cilindro de Ti c.p. de 3 capas concéntricas tras la sinterización: a 1250 °C durante 2h en horno con alto vacío. Empleando espaciadores de NaCl y de bicarbonato de amonio.

Figura 3.32. Corte longitudinal del cilindro de Ti c.p. (N = 3; porosidad creciente hacia el exterior), fabricado por técnicas de PM convencional (1250 °C durante 2h en alto vacío). Disco de óxido de cerio (N = 3 y 6 mm de altura; porosidad creciente hacia el

exterior); núcleo (700 MPa; 0%vol.EBS), N = 2 (700 MPa; 3,5%vol.EBS) y N = 3 (450 MPa; 7,5%vol.EBS)], todo sinterizado a 1700°C (4h) y en atmósfera de aire.

Figura 3.33. Resumen de los diseños con gradiente radial de porosidad fabricados y sus correspondientes condiciones de fabricación.

Figura 3.34. Micrografías de la porosidad obtenida en los diseños fabricados por PM convencional con gradiente creciente y decreciente, indicando la presión de compactación empleada en cada capa.

Figura 3.35. Micrografías realizadas en cada zona de transición en el diseño creciente y decreciente fabricado por PM convencional.

Figura 3.36. Micrografías de la porosidad obtenida en los diseños (extremo y equilibrado) con gradiente radial fabricados con espaciadores, indicando el contenido empleado en cada capa.

Figura 3.37. Micrografías realizadas en las intercaras entre las tres zonas de los dos tipos de diseños fabricados con la técnica de espaciadores (extremo y equilibrado).

Figura 3.38. Collage de micrografías en corte longitudinal y transversal, se aprecia la variación de porosidad en dirección radial. Representación en 3D de la porosidad en un cuadrante transversal por micro-tomografía de Rayos-X.

Figura 4.1. Esquemas de diseños cilíndricos de 2 capas concéntricas con diferente porosidad usando: a) pulvimetalurgia convencional, b) técnica de espaciadores, c) pulvimetalurgia convencional en una capa y espaciadores en la otra.

Figura 4.2. Ejemplos de variaciones en la porosidad en dirección radial para el caso de tres capas concéntricas decreciente o creciente hacia el exterior y cuatro capas concéntricas con porosidad alterna.

Figura 4.3. Variaciones genéricas en dirección radial de materiales empleados. Ejemplos de materiales: Ti comercialmente puro, $TiAl_6V_4$, Alúmina, Circona, Óxido de Cerio.

Figura 4.4. Ejemplos de variaciones en la geometría para el caso de 3 capas: prisma cuadrangular, cilindro, prisma con base de estrella y base pentagonal.

Figura 4.5. Sección longitudinal del dispositivo durante la compactación uniaxial con doble efecto del núcleo (imagen izquierda) y de capa 2 (imagen derecha), para el caso de cilindro con 4 capas concéntricas. 1) matriz; 3) punzón casquillo capa 4; 4) punzón casquillo capa 3; 5) punzón casquillo capa 2; 6) polvo o mezcla a compactar; 7) y 7b) juego de punzón-núcleo; 8) utillaje de centrado; 9) centrador.

Figura 4.7. Caras superiores de cilindros con gradiente radial (decreciente y creciente): a) claro des alineamiento si no se emplea el sistema de centrado y b) grado aceptable de centrado, si se implementa el dispositivo propuesto en la presente tesis.

Figura 4.8. Piezas defectuosas: a) y b) Ti c.p. fabricado por PM convencional con extracción manual con martillo y rotura en $N = 2$ y $N = 3$, respectivamente; c) disco de óxido de cerio (EBS como espaciador) con desconche por una velocidad excesiva durante compactación y extracción en verde (uso del utillaje adecuado).

Figura 4.9. Defectos asociados a un incorrecto protocolo de eliminación del lubricante. PM (a, c) y espaciadores (b, d, e): a) pobre adherencia en todas las intercaras, b) pérdida de adherencia parcial entre $N = 2$ y $N = 3$; c) nula unión de la capa externa del compacto; d) y e) tono azulado asociado a fenómenos de oxidación del Ti durante la etapa de sinterización.

Figura 4.10. Imágenes de cilindros con defectos tras la eliminación del espaciador (desconche y colapso de la matriz porosa asociado a un brusco protocolo).

Figura 4.11. Comparación de la cinética de eliminación de la NaCl en el diseño gradiente equilibrado (20/40/60 %vol.) y los compactos con porosidad homogénea (30%vol. y 50%vol.).

Figura 4.11. Microfotografías de las intercaras en el diseño creciente (500/250/125). Piezas con porosidad homogénea fabricadas en condiciones semejantes.

Figura 4.12. Micrografía de la base superior del cilindro [diseño extremo: núcleo (PM convencional), 30%vol. y 60%vol. de NaCl ($D(4,3) = 445 \mu\text{m}$)]. Piezas con porosidad homogénea elaboradas con parámetros similares.

Figura 4.13. Micrografía de la sección longitudinal del cilindro diseño equilibrado: 20%vol., 40%vol. y 60%vol. de NaCl [$D(4,3) = 206 \mu\text{m}$]. Pieza con porosidad homogénea elaboradas con parámetros similares.

Figura 4.14. Curvas esfuerzo-deformación asociadas al diseño equilibrado (20/40/60-NaCl) y las dos rutas de eliminación de la EBS. Imágenes del estado de los cilindros con porosidad gradiente tras ser ensayados.

Figura 4.15. Curvas esfuerzo-deformación correspondientes al diseño equilibrado (20/40/60%vol.-NaCl). Comparación con piezas con porosidad homogénea (30% y 60% vol.-NaCl).

Figura 4.16. Curvas esfuerzo-deformación del diseño radial equilibrado: influencia del tipo de espaciador [NaCl y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$].

Tabla 1.1. Composición general del hueso.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas del hueso cortical y esponjoso según tipología, en ensayo a tracción y compresión.

Tabla 1.3. Clasificación de las técnicas para la obtención de materiales metálicos porosos, en función del estado del material de partida.

Tabla 3.1. Condiciones de procesamiento para diseños de gradiente longitudinal de 4 capas (rutas 1, 2 y 3). E_d es módulo de Young dinámico. LS: *Loose Sintering*, LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*.

Tabla 3.2. Condiciones de procesamiento para diseños con gradiente longitudinal de 6 capas (rutas 4 y 5). LS: *Loose Sintering*, LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*.

Tabla 3.3. Módulo de Young E_c (GPa) y límite elástico σ_y (MPa) obtenidos en el ensayo de compresión por las rutas 4 y 5, y de los monolíticos LSSV de referencia (1000 °C y 1100 °C).

Tabla 3.4. Porosidad de las muestras de diseño gradiente longitudinal, por PM y espaciadores.

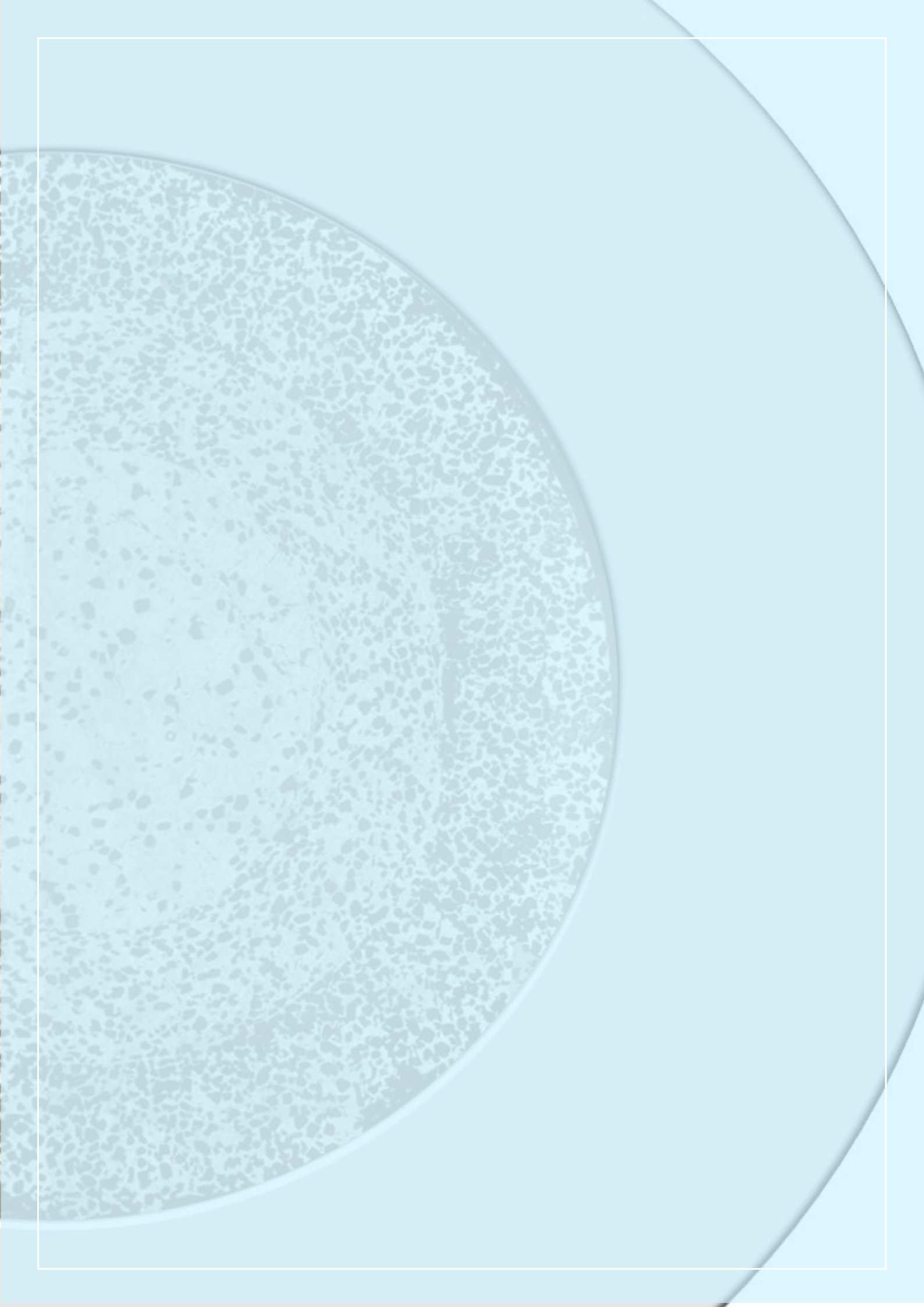
Tabla 3.5. Propiedades mecánicas de las muestras con gradiente longitudinal de porosidad, por PM y espaciadores al misma presión de compactación. E_d estimado: módulo de Young dinámico calculado como promedio de los valores en muestras monolíticas correspondientes a sus capas. σ_y estimado: límite elástico calculado como promedio de los valores en muestras monolíticas correspondientes a sus capas. E_c : módulo de Young obtenido del ensayo de compresión. $\sigma_y = 650$ MPa y $E_c = 110$ GPa (Titanio no poroso); *medida no obtenida.

Tabla 3.6. Componentes del dispositivo de compactación fabricado: nombre, material y dimensiones (diámetros exteriores, interiores y altura).

Tabla 3.7. Valores de densidad y parámetros evaluados para caracterizar la porosidad de los cilindros con porosidad gradiente radial fabricados por la técnica de espaciadores. Nota: diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia del tipo de espaciador y la técnica de medida.

Tabla 3.8. Caracterización la porosidad de los cilindros fabricados por la técnica de espaciadores con NaCl mediante Micro-tomografía 3D. Nota: diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia de la técnica de medida.

Tabla 3.9. Comportamiento mecánico de los cilindro con porosidad gradiente radial fabricados implementando la técnica de espaciadores. Nota: diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia del tipo de espaciador y la técnica de medida.



PARTE PRIMERA

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los **trastornos músculo-esqueléticos** son una realidad, que plantean un problema de salud mundial. El deterioro del tejido óseo se ha relacionado, desde un punto de vista clínico, con causas diversas: **edad**, **género** (ver Figura 1.1), **patologías** (genéticas, alimentación, infecciones, condiciones de uso inapropiadas, etc.) y **accidentes**, entre otras. Los avances médicos en el tratamiento de enfermedades, que eran mortales en el pasado, así como la mejora de la calidad de vida de los países desarrollados, han supuesto un incremento de la esperanza de vida (1), (3). El envejecimiento poblacional incrementa la probabilidad de fallos musculo-esqueléticos (rotura, desgaste, etc), ya que el deterioro de los huesos está estrechamente relacionado con una disminución de la masa ósea, al igual que con la pérdida de resistencia mecánica. La sustitución del tejido óseo debido a su deterioro es, en la actualidad, un problema con un coste para la sociedad muy elevado (2), y plantea la necesidad de dar respuesta a la alta demanda de implantes y prótesis. Entender este problema y obtener posibles mejoras, le da sentido al presente trabajo de investigación. En este marco de ideas, se desarrollan los siguientes ítems a continuación:

- La problemática de la sustitución ósea y sus causas.
- Las características del material que se quiere sustituir y los requisitos a cumplir por los materiales candidatos.
- El desarrollo histórico de los materiales empleados con este fin y los mejores biomateriales actuales.
- La necesidad de obtener mejoras y la posibilidad de conseguirlas, con biomateriales porosos.

- La clasificación de técnicas de fabricación de biomateriales metálicos porosos.

El aumento de la edad poblacional tiene como consecuencia la disminución de la resistencia en el tejido óseo, y tiene un efecto mayor en el género femenino, como se muestra en la Figura 1.1. Por otro lado, la pérdida de densidad y espesor óseo se ve agravada con enfermedades como la osteoporosis, como se observa en la Figura 1.1, donde se constata fácilmente el aumento de trabéculas (disminución de osteonas; estructura laminar que configura el hueso cortical).

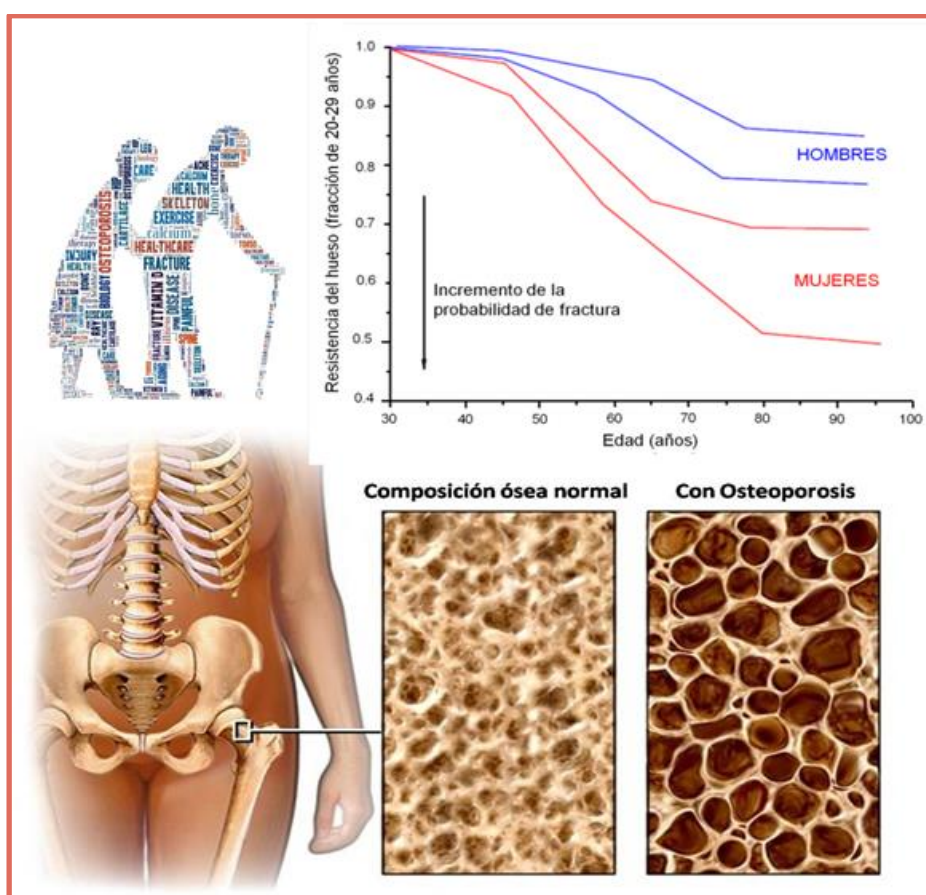


Figura 1.1. Resistencia del hueso humano vs edad y género, adaptado de (4); Imágenes de hueso trabecular en cadera de mujer: sano y 30 años de edad vs osteoporótico y 60 años (5).

Los avances médicos en el tratamiento de enfermedades, que en el pasado presentaban una alta tasa de mortalidad, permiten que más personas vivan hasta una edad en la cual, sus tejidos se ven fuertemente deteriorados por efecto del envejecimiento. La evolución de la esperanza de vida en España,

como muestra la Figura 1.2, está en concordancia con la evolución de la esperanza de vida mundial en los países desarrollados. Entre los años 2000 y 2012 en Estados Unidos se pasó de 77,12 a 78,49 años, en Alemania de 77,44 a 80,19 años y España: de 78,79 a 81,27 años (6).

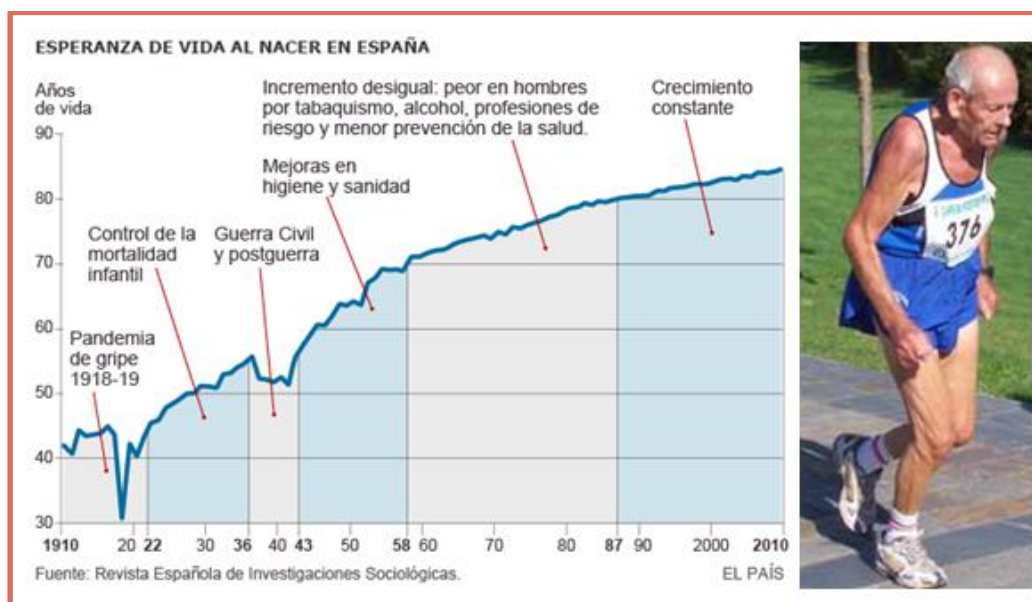


Figura 1.2. Gráfica del aumento de la esperanza de vida en España (3).

La consecuencia natural de los avances médicos y el deterioro del tejido óseo, es una alta demanda de implantes y prótesis, para sustituir o reparar partes o piezas completas de huesos. Además, se deben sumar a la creciente demanda, factores como:

1. El incremento de accidentes en la población joven, de manera que los implantes y prótesis estarán sometidos a niveles de esfuerzo mayores durante más tiempo.
2. Razones simplemente estéticas. Estadísticas de la *American Dental Association* (7) indican que hay aproximadamente 113 millones de adultos norteamericanos a los que les falta por lo menos un diente, y que 19 millones son desdentados.

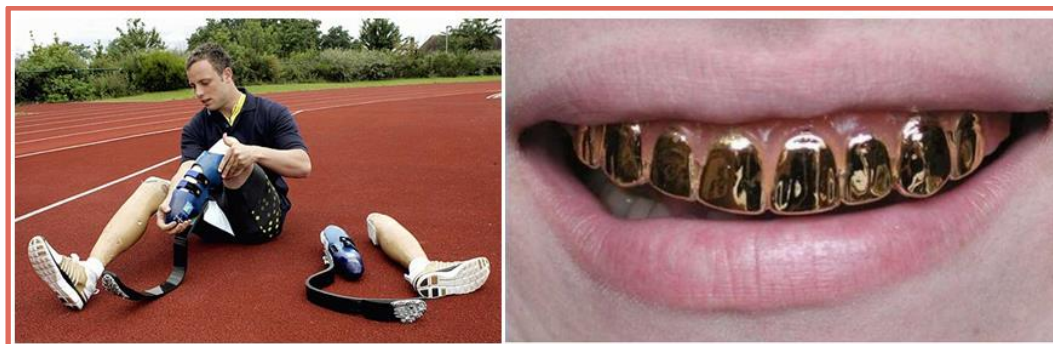


Figura 1.3. Atleta paralímpico preparándose para la competición (8) e implantes dentales de oro por motivos estéticos (9).

La fabricación de prótesis con diseños y materiales capaces de **replicar** la **estructura altamente jerarquizada** de algunos tejidos, sigue siendo un reto actual en biomedicina. Este es el caso de huesos y dientes, para los que se requiere garantizar el equilibrio de propiedades biofuncionales y biomecánicas. En este marco de ideas, la morfo-fisiología ósea ha servido como fuente de inspiración y modelo para diseñar estructuras huecas en ingeniería a partir de las líneas de presión estática; esto ha permitido el diseño de grandes estructuras con mínima cantidad de material y mínimo peso, manteniendo la máxima resistencia mecánica. Este tipo de estructuras son desarrollos **bioinspirados**, ya que imitan o **biomimetizan** los elementos estructurales, encontrados en la naturaleza. Encontramos ejemplos de diseños bioinspirados en famosas estructuras de grandes dimensiones, como la Torre Eiffel de París (Francia) de 1889 y la más reciente Metropol Parasol de Jürgen Mayer, en Sevilla (España) de 2011, ver Figura 1.4.

Los huesos se orientan siguiendo el mismo principio de **líneas de presión estática**, ver Figura 1.4, de forma que las trabéculas siguen la misma dirección de las líneas de presión (líneas de tensión y compresión). Eso implica un máximo aprovechamiento mecánico del tejido óseo y una clara optimización de la masa (10). En este sentido se hace manifiestamente necesario una mejora en los implantes y prótesis empleados en la actualidad, que **repliquen esta estructura natural**, con diseños bioinspirados.

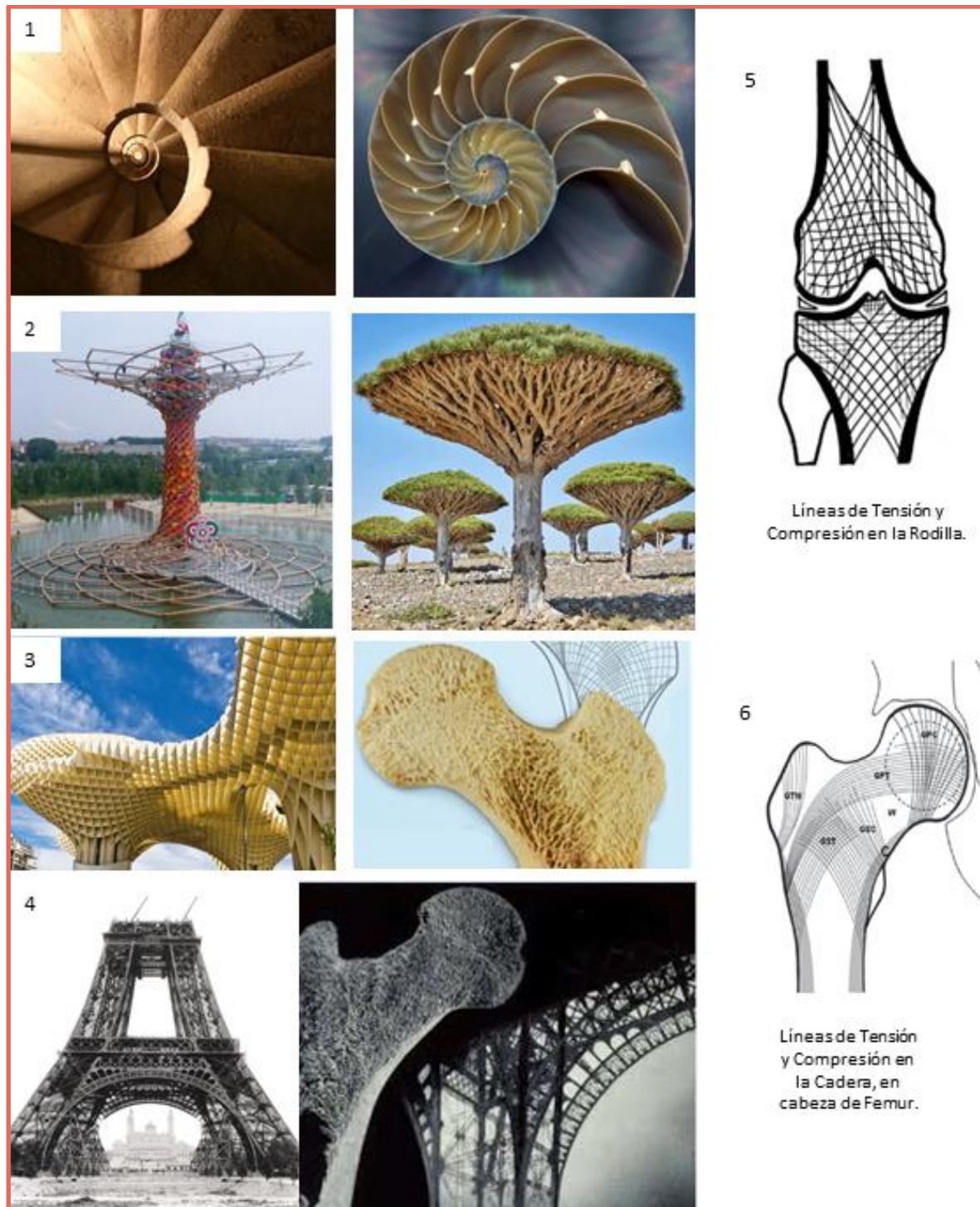


Figura 1.4. 1) Escalera en La Sagrada Familia, Barcelona, España; diseño bioinspirado en caracolas marinas de Antonio Gaudí; 2) “El árbol de la vida” en Expo Milán 2015, Italia; diseño bioinspirado en “árboles dragón” de Marco Balich; 3) Metropól Parasol, Sevilla, España; diseño bioinspirado de Jürgen Mayer en hueso trabecular; 4) Torre Eiffel , Paris, Francia; diseño bioinspirado en hueso trabecular; 5) líneas de tensión y compresión en hueso de rodilla; 6) líneas de tensión y compresión en cabeza de fémur en cadera.

1.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL HUESO

Las características más importantes del tejido óseo humano (tipología, morfología, remodelado y propiedades mecánicas), se recogen en este apartado. El hueso es el mayor constituyente del sistema esquelético (hay un total de 206 unidades en los adultos) y actúa como unión y soporte de las estructuras del cuerpo. Está compuesto de diferentes fases líquidas y sólidas (ver Tabla 1.1). Posee mayor dureza que el resto de tejidos conectivos debido al contenido de hidroxapatita con iones carbonatos. Su dureza y su rigidez sirven para cumplir su función mecánica: dar estabilidad y forma al cuerpo humano, proteger tejidos blandos dentro de cavidades, proteger médula ósea y transmitir la fuerza de la contracción muscular durante el movimiento.

Tabla 1.1. Composición general del hueso (11).

COMPOSICION DEL HUESO	30% ORGÁNICO	Células 2%	Osteoblastos, Osteocitos y Osteoclastos	
		Matriz 98%	Proteínas no colágenas	Osteocalcina Osteonectina Pteoglicano óseo Sialoproteína ósea Proteína morfogenica ósea Proteolipido óseo Fosfoproteína ósea
	70% INORGANICO	Hidroxiapatita 95%		
		Apatita ósea impura que contiene alta cantidad de carbonato		
		Pequeñas cantidades de Mg, Na, K, fluoruro y cloruro		

Los huesos se clasifican, en general, en **largos**, **cortos**, **planos** e **irregulares** (ver Figura 1.5). Además, todos ellos presentan dos formas macroscópicamente observables, de estructura y densidad diferentes: **Hueso esponjoso** o trabecular y **Hueso compacto** o cortical (ver Figura 1.6).

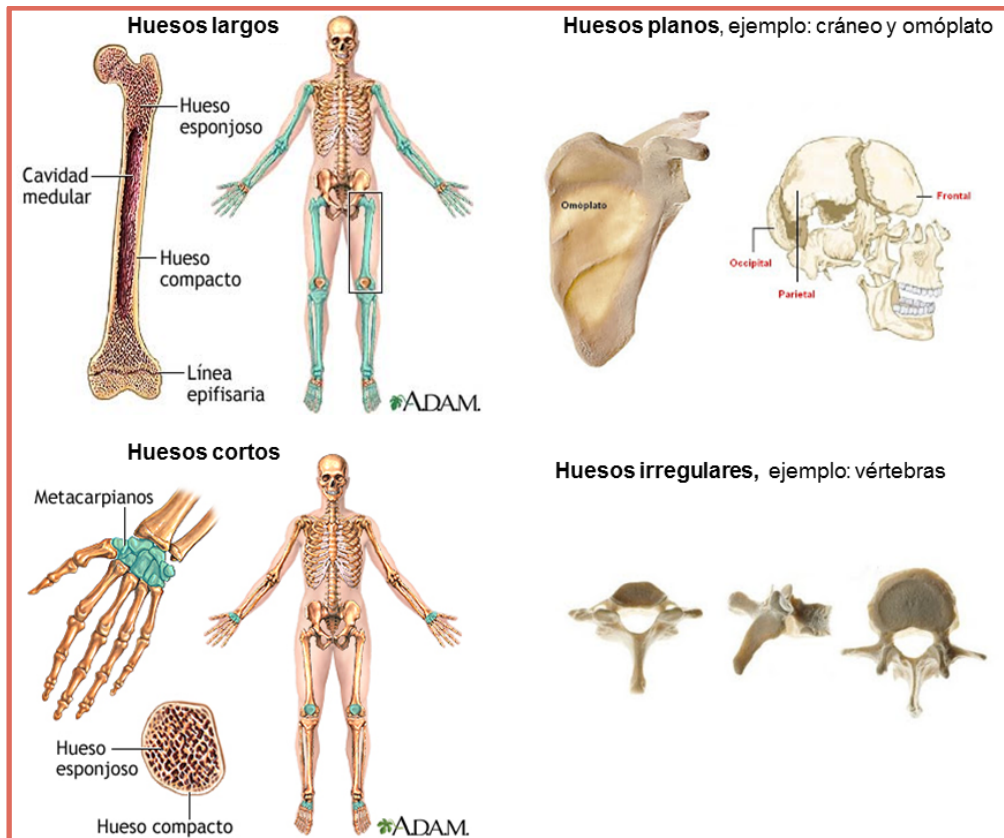


Figura 1.5. Tipología general de huesos: largos, cortos, planos e irregulares (5)

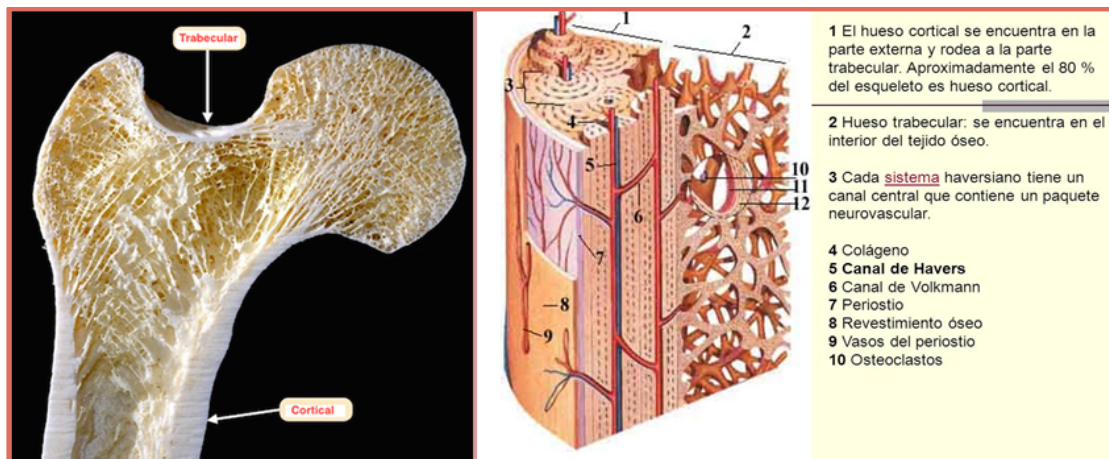


Figura 1.6. Morfología diferenciada del hueso: cortical y esponjoso. (12)

El hueso esponjoso o trabecular tiene numerosas oquedades y está formado por una serie de láminas intersticiales, que forman placas y se encuentran en la zona interior del hueso (epífisis y metáfisis). Esta forma esponjosa, de baja densidad, permite minimizar el peso del conjunto, cuyos

espacios huecos están ocupados por médula ósea, vasos sanguíneos y elementos hematopoyéticos. Las trabéculas forman un armazón tridimensional, y su orientación sigue a las fuerzas que actúan sobre ellas. La porosidad facilita el acceso a los agentes que regulan su función metabólica. Este tipo de hueso resiste tensiones de compresión y cizalladura y junto a la médula ósea ejerce un efecto amortiguador de la deformación del hueso cortical.

El hueso compacto o cortical presenta pocas oquedades y está formado por una **ordenación compacta** de laminillas óseas (en la diáfisis) dispuestas de manera paralela (hueso laminar) o de manera concéntrica a el canal de Havers (hueso osteónico con un alto grado de organización) por el que discurren vasos sanguíneos y nervios. Adopta así forma compacta y de mayor densidad.

Los huesos tienen la característica de **automodelarse**; es decir, sufre un proceso de reabsorción y formación continua de tejido óseo, que modifica su estructura y la morfología durante el crecimiento y desarrollo humano. Según la **ley de Wolff** (10), enunciada en el año 1892, los elementos funcionales del hueso se ordenan en la dirección de la presión funcional y aumentan o disminuye su masa según las variaciones de intensidad de la presión. De esta forma, las estructuras óseas se orientan y adquieren la masa que mejor soporta las tensiones externas (lo cual explica la pérdida de resistencia y rigidez en un hueso inmovilizado).

La hipótesis del **mecanostato de Frost** (13), describe el proceso de formación del hueso. Según esta, existe un valor umbral a partir del cual predomina la formación ósea. Así, ante un estímulo (tensión o deformación del hueso que produce una carga mecánica) de cierto valor, se puede favorecer la formación, reabsorción o mantenimiento de tejido óseo, dependiendo de su relación con un valor umbral. El osteocito (célula ósea madura) recibe el estímulo y la red interconectada lo transduce y transmite la señal a los osteoblastos (células encargadas de formar tejido óseo), o a los osteoclastos (células encargadas de destruir tejido óseo). Este mecanismo es conocido como **remodelado óseo** (ver Figura 1.7).

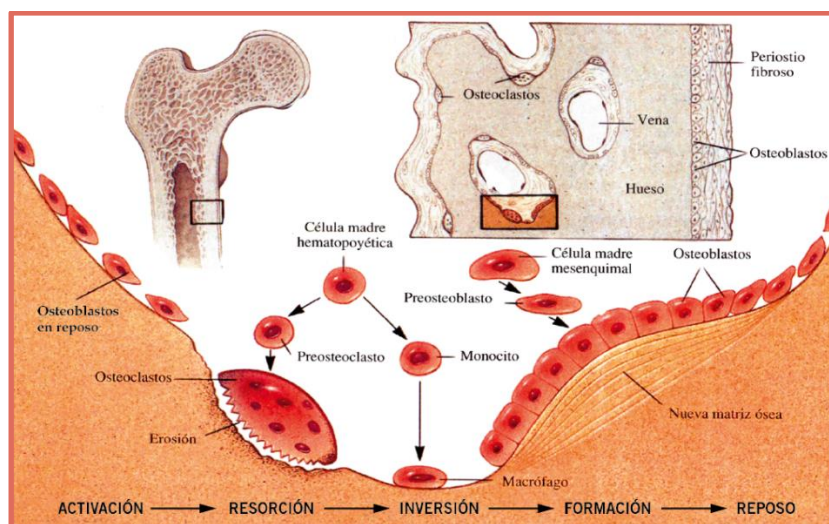


Figura 1.7. Actividad de remodelado óseo. Acoplamiento de la actividad de los osteoclastos y osteoblastos. (14)

Es de esperar que tejido óseos de tan diferente estructura y densidad, den lugar a comportamientos y propiedades mecánicas diferentes.

En la Figura 1.8 se ilustra el diagrama tensión-deformación del ensayo de tracción en fémur, en función de su densidad. Las diferencias morfológicas entre el hueso cortical y el hueso trabecular, hacen que la biomecánica del hueso sea compleja (15). El hueso cortical tiene un módulo elástico mayor, así su curva de tensión-deformación presenta una mayor pendiente. Es decir, este tipo de estructura es capaz de soportar un alto grado de carga por unidad de superficie, con un bajo índice de deformación, lo que le proporciona gran rigidez. El hueso trabecular posee un módulo de Young menor y, desde el punto vista biomecánico, quiere decir que la carga que soporta por unidad de superficie es menor, pero tiene un mayor índice de deformación, lo que hace que tenga más flexibilidad.

Por otro lado, la cadera, articulación más grande del cuerpo, tiene requerimientos mecánicos muy diferentes al fémur. En estado de carga normal y en adultos soporta aproximadamente 16 kg/cm^2 , que pueden aumentar a más de 200 kg/cm^2 en posturas de máximo desequilibrio (16), por lo que el hueso cortical juega un papel fundamental.

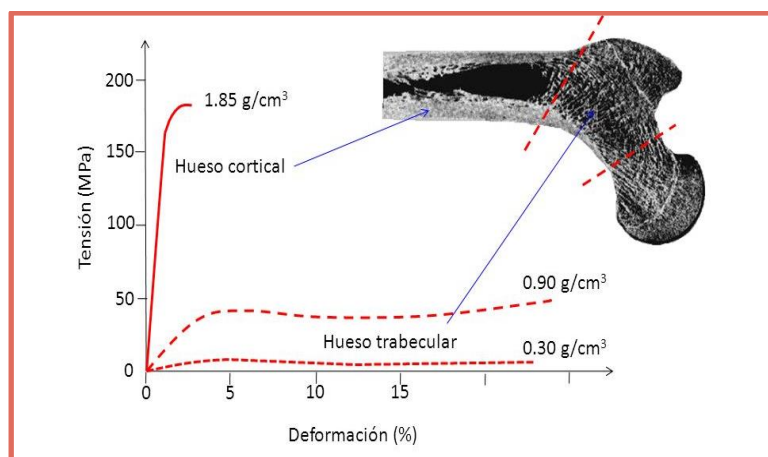


Figura 1.8.- Diagrama tensión-deformación en un ensayo de tracción en el hueso (17).

Valores de tensión última, módulo elástico y densidad del hueso cortical y trabecular, obtenidos de los ensayos de tracción y compresión, (18), son recogidos en la Tabla 1.2. En ella también se distinguen entre diferentes tipos de huesos (húmero, fémur, tibia y vértebra lumbar), género masculino o femenino y edad.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas del hueso cortical y esponjoso según tipología, en ensayo a tracción y compresión (18)

		Tipo Hueso	Edad (años)	Tensión última (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Densidad (g/cm ³)
ENSAYO A TRACCIÓN	Hueso Cortical	Húmero hombre	15-89	149,00	15,60	1,77
		Húmero mujer	15-89	151,00	16,10	1,72
		Fémur hombre	15-89	141,00	15,20	1,90
		Fémur mujer	15-89	134,00	15,00	1,80
		Fémur	20-89	194,00	17,60	1,77
		Tibia	30-89	195,00	28,00	1,72
ENSAYO A COMPRESIÓN	Hueso Trabecular	Vértebra lumbar hombre	14-89	4,60	0,06	0,20
		Vértebra lumbar mujer	14-89	2,70	0,04	0,20
		Cabeza de tibia hombre	14-89	3,90	0,03	0,22
		Cabeza de tibia mujer	14-89	2,20	0,02	0,22
		Tibia	16-83	8,80	0,64	0,45
		Fémur	58-83	7,36	0,39	0,50

1.2. MATERIALES DE USO CLÍNICO: BIOMATERIALES

La morfología y propiedades mecánicas del tejido óseo han sido descritas en párrafos anteriores; ahora, teniendo en cuenta la estructura

altamente jerarquizada del mismo, es necesario abordar el estudio de los biomateriales candidatos a sustituirlo: definiciones, breve historia, y condiciones a cumplir desde el punto de vista clínico, así como los biomateriales más empleados en la actualidad.

1.2.a. ¿QUÉ ES UN BIOMATERIAL?

La definición de **biomaterial**, adoptada durante la conferencia de Chester en 1986 (completada en 1991), fue *“cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen natural o sintético, diseñadas para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano”* (19).

La idoneidad de un material para aplicaciones biomédicas como sustituto óseo, viene marcada por la interacción que se produce entre el material y el organismo receptor. Este material, se pretende que actúe interfacialmente con sistemas biológicos (tejidos y/o fluidos), con el fin de tratar o sustituir el tejido óseo o sus funciones. Estos pueden ser materiales vivos o no, naturales o artificiales, orgánicos o inorgánicos. En términos clínicos, los **biomateriales** deben ser **biocompatibles** con el entorno receptor.

La biocompatibilidad se define como la capacidad de un material para llevar a cabo sus prestaciones con una respuesta apropiada del huésped (20), en una situación específica e implica dos conceptos:

1. Como aspecto general, debe ser **bioseguro** (no tener efectos nocivos sobre el organismo), no debiendo causar inflamación crónica, infección, trombogénesis y no debe ser tóxico, ni en su forma primaria ni en sus productos de degradación.
2. Como aspecto específico, debe ser **biofuncional**, es decir, el material debe ser capaz de desencadenar una respuesta beneficiosa del organismo receptor para el funcionamiento óptimo del dispositivo médico.

Un biomaterial, según la norma ISO 10993, para ser considerado biocompatible debe superar ensayos biológicos, entre los que destacan (21):

gestión de riesgos, requisitos de bienestar animal, pruebas de genotoxicidad, carcinogenicidad y toxicidad para la reproducción, interacciones con la sangre, ensayos de citotoxicidad *in vitro*, efectos locales tras implantación, identificación y cuantificación de productos de degradación, ensayos de irritación y sensibilización de la piel, ensayos de toxicidad sistémica y pruebas inmunotoxicología de dispositivos médicos.

Los biomateriales, además, pueden ser **bioinertes** o biológicamente inactivos (durante su vida en servicio, no ceden ninguna sustancia en cantidades que provoquen reacciones perjudiciales a los tejidos) y también pueden ser **bioactivos** o biológicamente activos (causan reacciones tisulares favorables que se traducen en el establecimiento de enlaces químicos directos con los tejidos circundantes).

Los biomateriales aquí definidos, han tenido una evolución histórica ligada al desarrollo de la medicina. En el siguiente apartado se explicará de manera abreviada su historia.

1.2.b. BREVE HISTORIA DEL LOS BIOMATERIALES

En el apartado anterior se indicó, que la definición de biomaterial se acordó en la conferencia de Chester del año 1986; sin embargo, el uso de cuerpos extraños para sustituir partes débiles o pérdidas del cuerpo humano, es una idea muy antigua. Antiguamente, los egipcios intentaron hacerlo con diversos materiales: hierro, cobre, plomo, yeso y amalgamas. Sin embargo, la primera aplicación de biomateriales en medicina no se produce hasta 1860 con la introducción de las técnicas quirúrgicas asépticas; es decir, con un suficiente control sobre los agentes infecciosos.

Las primeras placas óseas hechas de metal con la finalidad de unir roturas o fracturas se aplican a principios de 1900. Durante los siguientes años las aleaciones metálicas constituyen la única forma de biomateriales en uso. El descubrimiento de nuevos materiales poliméricos, durante los años 50, facilita el uso de prótesis vasculares de poliésteres; sin embargo, fue más tarde cuando el polimetilmetacrilato fue utilizado como material biomédico,

aplicándose para reparar la córnea humana. Los materiales empleados, compartían la misma característica de no haber sido producidos específicamente para aplicaciones biomédicas, de forma que las reacciones posibles por contacto con las sustancias del cuerpo humano no habían sido estudiadas, apareciendo así problemas de toxicidad inesperados hasta entonces. Fue de esta manera como empezó el estudio de las propiedades como la resistencia a la corrosión, a las sollicitaciones mecánicas y al desgaste, además de las interacciones con el medio vivo.

En los años 60, el ortopedista quirúrgico británico Sir John Charnley, fue el primero en sustituir la cadera de un paciente por una prótesis metálica (22), (23), (24), (25), (26), (27). Durante los años 70, los progresos de la cirugía ortopedista y vascular provocaron un incremento del encargo de implantes y la necesidad de fabricar materiales para este uso específico que fueron llamados biomateriales.

Las prácticas clínicas más frecuentes actualmente para reparación ósea son: la **implantología dental**, las **artroplastias** parciales y totales (hombro, codo, cadera, rodilla, columna, etc.) y la **fijación de fracturas** y **osteosíntesis**. Los biomateriales que en ellas se emplean, han de cumplir con unos requisitos de exigencia que se describen en el apartado siguiente.

1.2.c. REQUISITOS CLÍNICOS DE LOS BIOMATERIALES

El éxito de la práctica clínica de sustitución de tejido óseo depende de múltiples y diferentes factores. En este apartado se explica la relación entre ellos y se concretan los más importantes.

La sustitución total o parcial del hueso podrá tener éxito solamente si se entiende la naturaleza de los tejidos y sus diferentes mecanismos: propiedades estructurales y mecánicas, propiedades biomecánicas y mecano-biológicas. Es necesario realizar en cada caso un análisis riguroso de las necesidades específicas, lo que implica una estrecha colaboración entre las diferentes disciplinas involucradas (médicos, bioingenieros, físicos, biólogos, etc.). De

igual manera, se debe evaluar la influencia de cada patología y las condiciones del paciente en las sollicitaciones mecánicas que sufrirá la prótesis.

La elección del biomaterial para la práctica clínica, requiere también de un análisis de su disponibilidad, tanto en biomateriales convencionales como en los avanzados. Igualmente, se debe analizar el empleo de tecnologías avanzadas de fabricación y de caracterización, así como la reducción de costes (relacionados con la accesibilidad para la población de bajos recursos) y la capacitación del sector comercial y médico que utiliza las prótesis y los biomateriales. Otros factores a tener en cuenta son la historia clínica del diseño que se va a emplear, al igual que la respuesta del tejido con el nuevo entorno biomecánico, así como las limitaciones para reproducir la cinemática fisiológica de la zona reemplazada.

Los biomateriales deben cumplir con unos requisitos para que su uso clínico tenga perspectiva de éxito, que en el caso concreto del tejido óseo se pueden resumir en cuatro aspectos fundamentales (28):

1. Tener un módulo elástico lo más parecido al módulo del hueso.
2. Tener una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste.
3. Tener una excelente biocompatibilidad y una óptima osteointegración.
4. Tener una adecuada resistencia para soportar cargas cíclicas.

En cualquier caso, la elección de biomateriales para aplicaciones óseas es una tarea complicada que requiere un trabajo en equipo multidisciplinario. En el siguiente apartado se clasifican los biomateriales más empleados en la actualidad en biomedicina, atendiendo a diferentes criterios.

1.2.d. BIOMATERIALES EMPLEADOS EN LA PRÁCTICA CLÍNICA

La elección del biomaterial adecuado para una determinada práctica clínica requiere un análisis riguroso de las necesidades específicas, tal y como se ha expuesto en el apartado anterior. Sin embargo, los biomateriales se pueden clasificar de manera sencilla, acotando determinados campos de actuación, según diferentes criterios. En este apartado, se exponen diferentes

criterios de clasificación y, en función del más empleado, se desarrollarán tres familias de biomateriales y sus aplicaciones concretas.

Es importante resaltar, inicialmente, que el número de materiales que se han incorporado satisfactoriamente a las prácticas y aparatos clínicos, entre miles de materiales candidatos, **no superan la veintena**, destacando: **acero inoxidable, titanio, aleaciones cromo-cobalto, aleaciones níquel-titanio, niobio, tántalo, oro, zirconio, hidroxiapatita, alúmina, bioglass y diferentes polímeros (naturales y sintéticos)** (29).

Los biomateriales utilizados en la práctica clínica actual podemos clasificarlos de manera sencilla atendiendo a diferentes criterios (30):

- Según su aplicación práctica: dispositivos **implantables** (ortopédicos y vasculares) y **no implantables** (sondas, catéteres y globos angioplásticos).
- Según su toxicidad y medio de implantación: “**limpia**” o aséptica (medios ortopédicos y cardiovasculares, los cuales no tienen contacto con el medio exterior) y “**sucia**” (garganta, sistema digestivo...).
- Según su tiempo de permanencia: **temporales** (que pueden ser extraídos cuando el proceso biológico reparativo ha terminado, generalmente después de tres semanas, puesto que el hueso es capaz de soportar las exigencias habituales sin su auxilio) y **permanentes** (reemplazan total o parcialmente un hueso o una articulación irremediablemente dañados en su morfología, estructura o función).
- Según su función: de **soporte**, de **diagnóstico** y de **tratamiento**.
- Según su estructura: **sólido** y **poroso**.
- Según su origen: **naturales** y **sintéticos**.
- Según su composición química: **biocerámicos**, **biopolímeros** **biometálicos**. Combinaciones entre ellos originan **biocompuestos**

Otra forma más compleja de agruparlos es según su aplicación en la reparación del cuerpo humano, que puede ser en dos ámbitos diferentes y su desarrollo a través de tres generaciones (31), (32) y (33):

1. Ámbito biónico: i) biomateriales de **primera generación**, tienen como objetivo conseguir una combinación adecuada de propiedades físicas iguales a las del tejido reemplazado con la mínima respuesta tóxica; ii) biomateriales de **segunda generación**: tienen como objetivo producir una acción y reacción controladas en el entorno fisiológico y a veces tener una degradación química y absorción controlada del biomaterial, que es reemplazado por tejido del huésped.
2. Ámbito de medicina regenerativa: biomateriales de **tercera generación**: tienen como objetivo estimular respuestas celulares específicas a nivel molecular (34). Se busca generar tejidos naturales, en cantidades suficientes y con la forma deseada, que sean estructural y funcionalmente igual (incluso mejores) que el tejido que se pretende para reemplazar.



Figura 1.9. Brazo biónico desarrollado por la Universidad de Tecnología de Chalmers, Suecia, en 2014 (imagen de *Science Translational Medicine*) y piel artificial desarrollada por la Universidad de Granada, España, en 2010 (imagen de *Stem Cells Translational Medicine*).

La clasificación según su composición química (biocerámicos; biopolímeros y biomateriales metálicos), es la más extendida de todas las anteriores y se va a emplear a continuación, para desarrollar los biomateriales más utilizados, sus propiedades y aplicaciones concretas.

Biocerámicos

Los materiales biocerámicos son materiales cerámicos que cumplen con las exigencias de los biomateriales expuestas en párrafos anteriores. Frente a otros biomateriales, estos tienen una elevada resistencia al desgaste, a la compresión, elevada dureza y excelente resistencia química; sin embargo, también presentan desventajas como una baja tenacidad a fractura (pobre tolerancia al daño asociada a su fragilidad intrínseca) La naturaleza porosa de estos materiales aporta una buena capacidad de osteointegración en el caso de emplearse como sustituto del tejido óseo, aunque actúe en perjuicio de las propiedades mecánicas. Los biocerámicos más empleados en biomedicina son: **alúmina, circonia, vidrios bioactivos e hidroxiapatita**. Un resumen de sus aplicaciones en general en la anatomía humana y un listado detallado con aplicaciones concretas se describe a continuación, en la Figura 1.10.

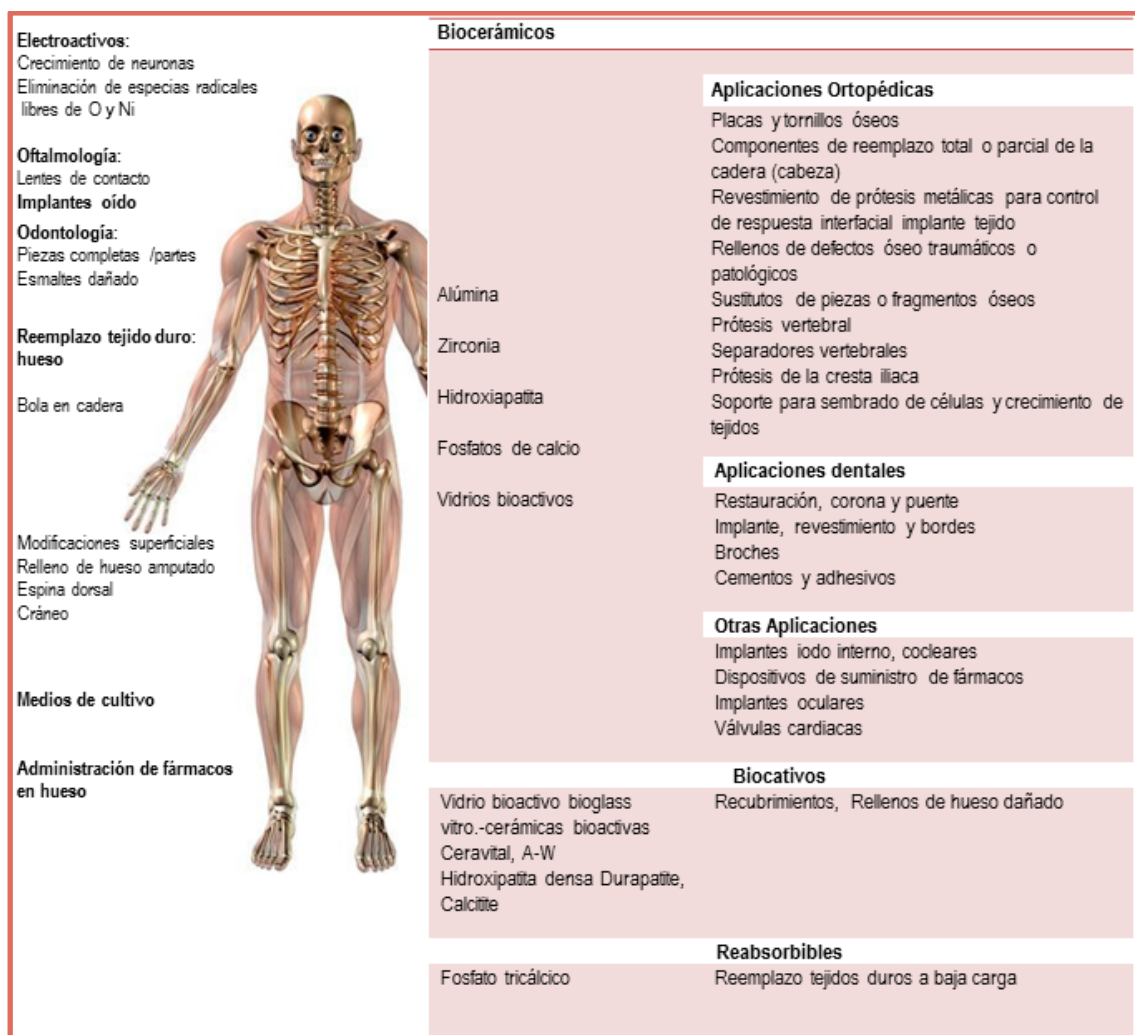


Figura 1.10. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biocerámicos y detalle de materiales y aplicaciones concretas. Modificado de (29), (30) y (35).

Biopolímeros

Los biopolímeros son materiales poliméricos que cumplen con las exigencias de los biomateriales (expuestas anteriormente). Frente a otros biomateriales tiene la ventaja de tener propiedades físicas y químicas muy similares a las de los tejidos vivos, tienen procesos de obtención y fabricación sencillos y son materiales de baja densidad. Un resumen de sus aplicaciones generales en la anatomía humana y una listado detallado de polímeros y aplicaciones concretas en biomedicina se muestran en la Figura 1.11, atendiendo a si el biopolímero es no degradable o absorbible.

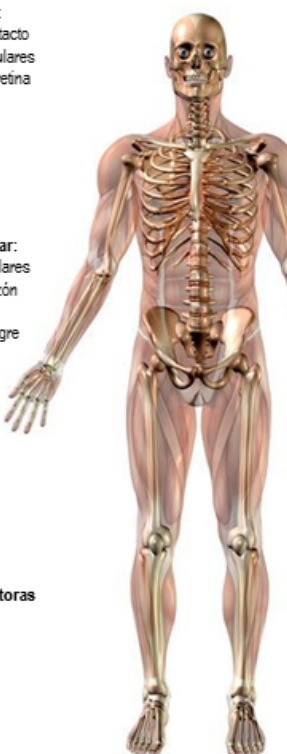
Polímeros sintéticos no degradables																																										
Oftalmología: Lentes de contacto Lentes intraoculares Implantes de retina Prótesis: Oído Mama Nariz Barbilla Dientes Cardiovascular: Injertos vasculares Válvulas corazón Marcapasos Bolsas de sangre Ortopedia: Caderas Rodillas Hombros Juntas dedos Ligamentos Piel artificial Redes protectoras Catéteres Diálisis renal		<table><tr><td>Polimetacrilato de metilo</td><td>Cemento óseo, dientes artificiales, lentes intraoculares</td></tr><tr><td>Polimetacrilato de hidroxietilo</td><td>Lentes de contacto blandas</td></tr><tr><td>Epoxis</td><td>Materiales protectores, composites de fibra</td></tr><tr><td>Fluorocarbonados</td><td>Injertos vasculares, catéteres y parches periodontales y abdominales</td></tr><tr><td>Hidrogeles</td><td>Catéteres y antiadhesivos</td></tr><tr><td>Poliacetales</td><td>Válvulas cardíacas, partes estructurales</td></tr><tr><td>Poliamidas</td><td>Suturas</td></tr><tr><td>Elastómeros de Poliamida</td><td>Catéteres y para tapar heridas</td></tr><tr><td>Policarbonatos</td><td>Membranas de oxigenación y hemodiálisis</td></tr><tr><td>Poliésteres</td><td>Injertos vasculares, globos para angioplastia, suturas y reparaciones para hernias</td></tr><tr><td>Elastómeros de poliéster</td><td>Catéteres</td></tr><tr><td>Poli (etercetonas)</td><td>Componentes estructurales y ortopedia</td></tr><tr><td>Poli (imidas)</td><td>Componentes estructurales, catéteres</td></tr><tr><td>Poli (metilpenteno)</td><td>Materiales protectores para dispositivos extracorporales</td></tr><tr><td>Poli(olefinas)</td><td>Tubos, corazones artificiales, catéteres</td></tr><tr><td>Películas de poliolefinas de alta cristalinidad</td><td>Globos de angioplastia</td></tr><tr><td>Poli(sulfonas)</td><td>Componentes estructurales y ortopedia</td></tr><tr><td>Poli(uretanos)</td><td>Catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos para heridas y revestimiento compatible con la sangre</td></tr><tr><td>Siliconas</td><td>Implantes de cirugía plástica, catéteres, válvulas de corazón, membranas permeables al oxígeno, prótesis faciales y de la oreja, prótesis mamarias</td></tr><tr><td>Polietileno de ultra alto peso molecular</td><td>Tejidos de alta resistencia</td></tr></table>	Polimetacrilato de metilo	Cemento óseo, dientes artificiales, lentes intraoculares	Polimetacrilato de hidroxietilo	Lentes de contacto blandas	Epoxis	Materiales protectores, composites de fibra	Fluorocarbonados	Injertos vasculares, catéteres y parches periodontales y abdominales	Hidrogeles	Catéteres y antiadhesivos	Poliacetales	Válvulas cardíacas, partes estructurales	Poliamidas	Suturas	Elastómeros de Poliamida	Catéteres y para tapar heridas	Policarbonatos	Membranas de oxigenación y hemodiálisis	Poliésteres	Injertos vasculares, globos para angioplastia, suturas y reparaciones para hernias	Elastómeros de poliéster	Catéteres	Poli (etercetonas)	Componentes estructurales y ortopedia	Poli (imidas)	Componentes estructurales, catéteres	Poli (metilpenteno)	Materiales protectores para dispositivos extracorporales	Poli(olefinas)	Tubos, corazones artificiales, catéteres	Películas de poliolefinas de alta cristalinidad	Globos de angioplastia	Poli(sulfonas)	Componentes estructurales y ortopedia	Poli(uretanos)	Catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos para heridas y revestimiento compatible con la sangre	Siliconas	Implantes de cirugía plástica, catéteres, válvulas de corazón, membranas permeables al oxígeno, prótesis faciales y de la oreja, prótesis mamarias	Polietileno de ultra alto peso molecular	Tejidos de alta resistencia
Polimetacrilato de metilo	Cemento óseo, dientes artificiales, lentes intraoculares																																									
Polimetacrilato de hidroxietilo	Lentes de contacto blandas																																									
Epoxis	Materiales protectores, composites de fibra																																									
Fluorocarbonados	Injertos vasculares, catéteres y parches periodontales y abdominales																																									
Hidrogeles	Catéteres y antiadhesivos																																									
Poliacetales	Válvulas cardíacas, partes estructurales																																									
Poliamidas	Suturas																																									
Elastómeros de Poliamida	Catéteres y para tapar heridas																																									
Policarbonatos	Membranas de oxigenación y hemodiálisis																																									
Poliésteres	Injertos vasculares, globos para angioplastia, suturas y reparaciones para hernias																																									
Elastómeros de poliéster	Catéteres																																									
Poli (etercetonas)	Componentes estructurales y ortopedia																																									
Poli (imidas)	Componentes estructurales, catéteres																																									
Poli (metilpenteno)	Materiales protectores para dispositivos extracorporales																																									
Poli(olefinas)	Tubos, corazones artificiales, catéteres																																									
Películas de poliolefinas de alta cristalinidad	Globos de angioplastia																																									
Poli(sulfonas)	Componentes estructurales y ortopedia																																									
Poli(uretanos)	Catéteres, corazón artificial, prótesis vasculares, recubrimientos para heridas y revestimiento compatible con la sangre																																									
Siliconas	Implantes de cirugía plástica, catéteres, válvulas de corazón, membranas permeables al oxígeno, prótesis faciales y de la oreja, prótesis mamarias																																									
Polietileno de ultra alto peso molecular	Tejidos de alta resistencia																																									
Bioabsorbibles																																										
		<table><tr><td>Poli (aminoácidos)</td><td>Liberación controlada, péptidos de adhesión celular</td></tr><tr><td></td><td>Liberación controlada</td></tr><tr><td>Poli(anhidridos)</td><td>Suturas y liberación controlada</td></tr><tr><td>Poli(caprolactonas)</td><td>Suturas, liberación controlada, discos óseos</td></tr><tr><td>Copolímeros de ácido láctico y glicólico</td><td>Liberación controlada, discos óseos</td></tr><tr><td>Poli(hidroxibutiratos)</td><td>Liberación controlada</td></tr><tr><td>Poli (ortoésteres)</td><td>Recubrimientos y reconstrucción tisular</td></tr><tr><td>Colágeno</td><td></td></tr></table>	Poli (aminoácidos)	Liberación controlada, péptidos de adhesión celular		Liberación controlada	Poli(anhidridos)	Suturas y liberación controlada	Poli(caprolactonas)	Suturas, liberación controlada, discos óseos	Copolímeros de ácido láctico y glicólico	Liberación controlada, discos óseos	Poli(hidroxibutiratos)	Liberación controlada	Poli (ortoésteres)	Recubrimientos y reconstrucción tisular	Colágeno																									
Poli (aminoácidos)	Liberación controlada, péptidos de adhesión celular																																									
	Liberación controlada																																									
Poli(anhidridos)	Suturas y liberación controlada																																									
Poli(caprolactonas)	Suturas, liberación controlada, discos óseos																																									
Copolímeros de ácido láctico y glicólico	Liberación controlada, discos óseos																																									
Poli(hidroxibutiratos)	Liberación controlada																																									
Poli (ortoésteres)	Recubrimientos y reconstrucción tisular																																									
Colágeno																																										

Figura 1.11. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biopolímeros y detalle de materiales y aplicaciones concretas. Modificado de (29), (30) y (35).

Biomateriales Metálicos

Los materiales biometálicos son materiales metálicos que cumplen con las exigencias de los biomateriales expuestas con anterioridad (apartado 1.3.1). Comparados con los biocerámicos y los biopolímeros, tienen un buen comportamiento de ductilidad, dureza, resistencia mecánica, tolerancia al daño por tenacidad de fractura y resistencia para soportar cargas cíclicas así como buena resistencia a la corrosión y al desgaste. Pero también presentan desventajas como la capacidad de osteointegración y propiedades mecánicas, que por lo general al ser superiores a la del material a sustituir presentan desajustes biofuncionales. Los más empleados en biomedicina son: **aceros**

inoxidables, aleaciones cromo cobalto y titanio y sus aleaciones. Un resumen de sus aplicaciones en general en la anatomía humana y un listado detallado con aplicaciones concretas, se exponen en la Figura 1.12.


 <p>Craneofacial Placas y tornillos</p> <p>Oído: Tímpano artificial</p> <p>Odontología: Ortodoncia Relleno</p> <p>Cardiovascular: Stents Válvula artificial</p> <p>Ortopédica: Fijación del hueso Articulación artificial</p>	Biometales	
	Aceros inoxidable Austenítico	
	AISI 316	Stents, Válvulas artificiales cardíacas
	Fe -18Cr-14Ni-3Mo	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos
	Fe -21Cr-9Ni-4Mn-3Mo-Nb-N	Implantes dentales
	Aleaciones Cromo-Cobalto	
	Aleaciones Cromo-Cobalto	Stents, Válvulas artificiales cardíacas
	Co-28Cr-6Mo, Co-35Ni-20Cr-10Mo	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos
	Titanio comercialmente puro y aleaciones	
	Ti c.p. y Aleaciones de Ti	Stents, Válvulas artificiales cardíacas
	Ti-6Al-4V, Ti-3Al-2.5V, Ti-6Al-7Nb	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos
	Otros	
	Plata, Oro	Implantes dentales y reparaciones
	Cobre	Dispositivos anticonceptivos

Figura 1.12. Aplicaciones generales en la anatomía humana de los biometales y detalle de materiales y aplicaciones concretas. Modificado de (29), (30) y (35).

La clasificación expuesta en los tres apartados anteriores atendiendo a la composición química, ha permitido realizar un breve recorrido por los biomateriales y aplicaciones clínicas en uso. Para el caso concreto de la sustitución del tejido óseo, el titanio y sus aleaciones tiene un amplio reconocimiento de éxito en implantes y prótesis, no exento de fallos. Por este motivo en el próximo apartado se hará un análisis de las ventajas e inconvenientes que tienen estos biomateriales metálicos.

1.3. TITANIO Y SUS ALEACIONES

De todos los biomateriales metálicos incorporados a la práctica clínica que se han descrito y clasificado en los apartados anteriores, uno de los candidatos de mayor éxito para sustituir el tejido óseo y el más empleado es el titanio y sus aleaciones. En este apartado se hará un análisis de las ventajas e inconvenientes que tienen estos materiales en el uso de prótesis e implantes.

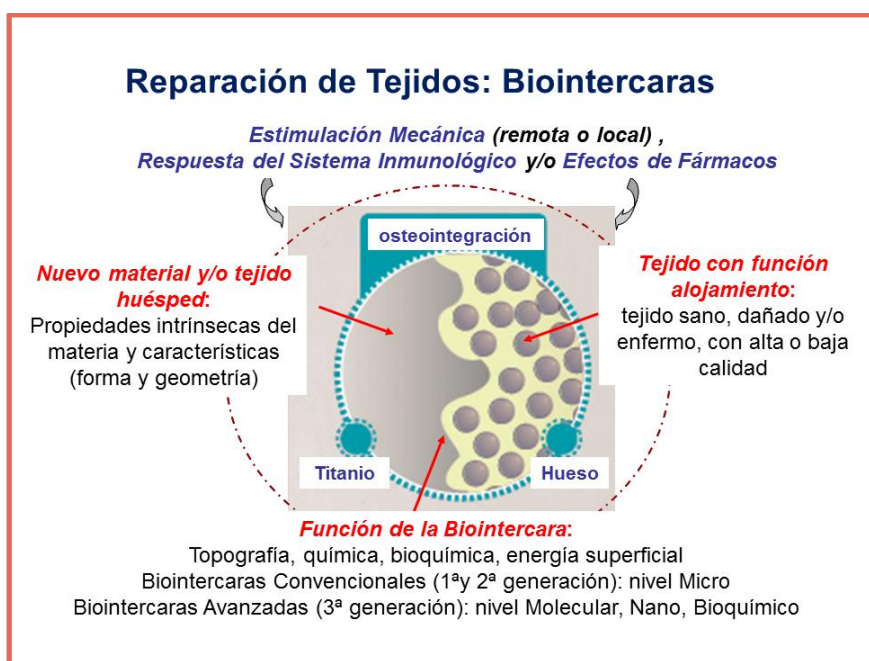


Figura 1.13. Esquema de interacción en la intercara del implante huésped y el tejido que lo aloja (factores que influyen en la osteointegración) (36).

El contacto entre un nuevo material y el hueso que lo va a alojar, plantea un escenario complejo (ver Figura 1.13). Hay una interacción bidireccional entre el **material huésped** y el **material alojamiento**, que depende de diferentes factores, los cuales marcan un correcto o fallido proceso de **osteointegración** del mismo. En general, la **estimulación mecánica** de la zona afectada (remota o local), las respuestas del **sistema inmunológico** y la aplicación de **fármacos**, actúan directamente en el proceso de osteointegración. Por otro lado, hay factores que dependen únicamente del hueso receptor (que el tejido esté sano, enfermo o dañado) y otros del material implantado (propiedades intrínsecas del material, forma y geometría del

implante). Adicionalmente, hay otros factores que dependen directamente de lo que ocurre en la intercara (cómo es la superficie de contacto, y el escenario químico y bioquímico que se plantea). Teniendo en cuenta la interacción en la intercara entre el material y el hueso receptor, y el alcance de la misma, se distinguen dos tipologías de **biointercaras**: de primera y segunda generación (alcanzando interacciones a escala micro) y de tercera generación (alcanzando interacciones a escala molecular y/o nano y actividad bioquímica).

La comunidad científica actual reconoce que, de entre los biomateriales metálicos, el **titanio comercialmente puro (Ti c.p.)** y la aleación **TiAl₆V₄**, son los mejores clínicamente utilizados para el reemplazo de hueso. Estos materiales experimentan un excelente comportamiento tanto *in vitro* como *in vivo* (37), (38), (39), (40), (41) (42), (43), (44) y tienen propiedades mecánicas específicas elevadas (45): módulo de elasticidad de 100 a 110 GPa, límite elástico de 170 a 483 MPa y resistencia a la tracción de 240 a 550 MPa. Además, son materiales bioinertes lo cual indica que no reaccionan adversamente con el tejido, y son estables químicamente, presentando una resistencia a la corrosión excelente, especialmente frente a los ambientes fisiológicos.

A pesar de sus excelentes prestaciones, existen evidencias bien documentadas sobre la mejorable fiabilidad de los implantes y prótesis elaborados con Ti c.p. y Ti₆Al₄V. Estos **fallos**, en términos clínicos, tienen orígenes de tipo **biofuncional** y **biomecánico**.

Los fallos de origen biofuncional están asociados principalmente a problemas que ocurren en la intercara implante-hueso y son de dos tipos:

1) Osteointegración deficiente: inhibición de la formación del nuevo hueso y micromovimientos relativos excesivos en la intercara. Esta tipología de fallos tardíos está influenciada en gran medida por las propiedades superficiales de los biomateriales y se ve reflejado en la formación de una capa fina de **tejido fibroso** y posterior encapsulación (ver Figura 1.14). En este contexto, se están implementando **múltiples estrategias para combatir** este problema, que en su mayoría tienen la finalidad de favorecer la

osteointegración y la cicatrización del tejido circundante. Una optimización de la topografía y la química, así como la previa inmovilización de proteínas (ej. fibronectina o vitronectina) o moléculas que favorezcan la respuesta celular, facilitan la adhesión y diferenciación de las células formadoras de hueso (46). Las rutas más empleadas para conseguirlo y sus técnicas son las siguientes:

a) Manipulación de la rugosidad y topografía superficial del implante (47), destacando entre las metodologías más utilizadas: **1)** proyección de partículas de titanio por plasma; **2)** granallado o arenado utilizando medios abrasivos de diferente naturaleza, encaminados a alcanzar los parámetros de rugosidad adecuados (48); **3)** generación de recubrimientos y/o superficies porosas; **4)** tratamientos químicos y electroquímicos (49) mediante diferentes medios ácidos y básicos, para la manipulación química y/o topográfica de las superficies de Ti. En el trabajo de Pavón y col. (50), se demuestra que la utilización de inhibidores orgánicos durante el ataque con HF, además de lograr parámetros deseados de rugosidad, permite obtener morfologías superficiales que favorecen la adhesión de los osteoblastos. Este mismo autor, ha obtenido capas porosas de Ti c.p. por *spark anodizing*, mostrando el gran potencial para mejorar la adhesión celular, especialmente para pequeñas adiciones de fluoruro de sodio, NaF, a los electrolitos mezclas de H_2SO_4 y H_3PO_4 .

b) Modificando la naturaleza química y estructural de la superficie del implante: para promover un enlace químico directo, entre las cuales, de mayor utilización y estudio son: **1)** recubrimiento bioactivo como la hidroxiapatita sintética o los vidrios bioactivos (51); **2)** conversión química del titanio, de bioinerte a bioactivo, a través de un tratamiento termoquímico (52); **3)** biofuncionalización con proteínas específicas y factores de crecimiento óseo, que favorecen considerablemente la adhesión celular y la mineralización del tejido neoformado (53); **4)** síntesis por irradiación dirigida, que presenta la capacidad de manipular superficies de materiales usando fuentes de modificación basadas en iones y bajo condiciones no térmicas. La radiación energética en la

forma de partículas cargadas se puede utilizar para inducir estructuras patrón y de topografía única a escala nanométrica por medio de *sputtering* y otros procesos relacionados con la superficie (54); esto permite crear biointercaras avanzadas y multifuncionales, así como para el diseño de superficies nanoestructuradas utilizadas en ingeniería y biología celular (55).

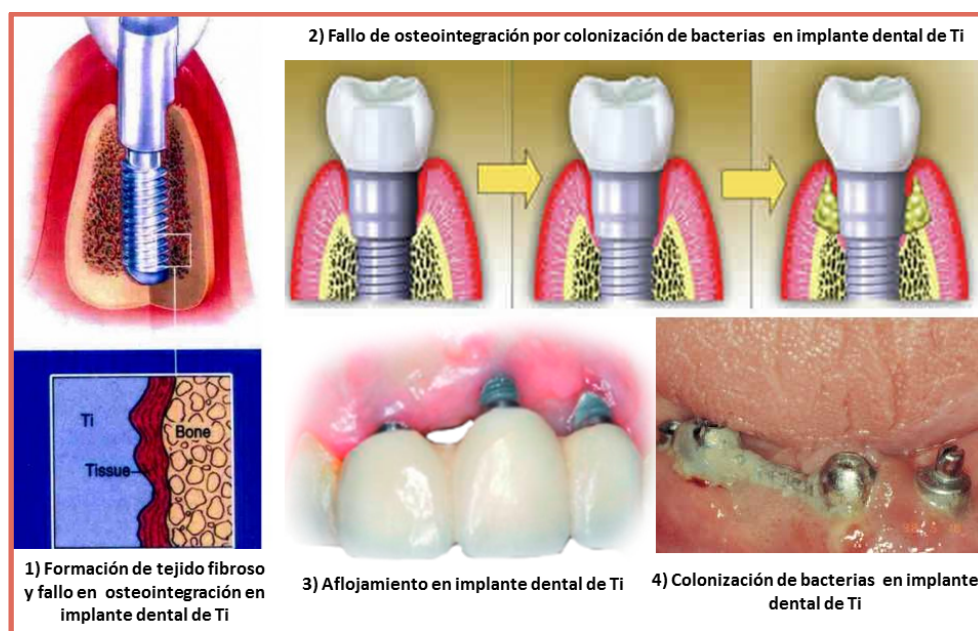


Figura 1.14. Fallos en el proceso de osteointegración de un implante dental de Ti adaptado: 1) esquema de formación de tejido fibroso en superficie de contacto; 2) esquema de proceso de colonización bacteriana; 3) imagen real de aflojamiento de implante; 4) Imagen real de colonización bacteriana y periimplantitis (56).

2) Infecciones ocasionadas por colonización de bacterias en superficies de implantes de Titanio. Esta puede ocurrir de forma temprana, durante la cirugía o una deficiente cicatrización y/o de forma tardía (después de un año), por formación y acumulación de bacterias pudiendo ocasionar una periimplantitis, ver Figura 1.14. El buen desempeño de los implantes depende, en gran parte, de evitar la colonización y proliferación de bacterias (57), (58) y (59). En este sentido, es imprescindible promover la adhesión de fibroblastos y keratinocitos para mejorar la cicatrización y la formación del epitelio de unión sobre el implante. Se forma así un **sellado biológico**, que impide la entrada de

bacterias al medio interno. Las técnicas para combatir este problema distinguen dos tipos de superficies antibacterianas:

- a) superficies “antibiofouling”:** aquellas que repelen las células bacterianas a partir de fijar condiciones desfavorables sobre las superficies, de manera física o química.
- b) superficies bactericidas:** aquellas que inactivan las células bacterianas a través de mecanismos o agentes químicos causando la muerte celular.

Estas superficies se generan a partir de **nanopartículas antibacterianas** de diferente naturaleza química (60), (61), (62), (63) y (64) y que pueden ser sintetizadas por métodos químicos, físicos y biológicos. Se ha demostrado que el efecto bactericida de las nanopartículas depende de su tamaño, forma, distribución de tamaño, morfología, funcionalización de la superficie, y estabilidad (65). En los últimos años, las nanopartículas metálicas y óxidos metálicos de base plata (66) y (67), oro (68), cobre (69), óxido de cobre (70) y óxido de zinc (71), se han aplicado con éxito en el sector biomédico.

Se han probado muchas técnicas con la plata como protagonista, debido a su actividad antibacteriana cuando libera iones de Ag^+ . Algunos de los métodos probados utilizan: **1)** películas finas de nanocomposites de Ag-SiO_2 sintetizadas mediante un método sol-gel; **2)** materiales compuestos de Ag/TiO_2 ; **3)** nano partículas de Ag embebidas en matrices nanotubulares o porosas (72), (73) y (74).

Particularmente interesante es el tratamiento de la superficie de implantes de titanio con NT-Ag. La plata se incorpora en nanotubos de óxido de titanio (TiO_2 -NTs) sumergiéndolos en una solución de nitrato de plata e irradiando con luz UV. Los NT-Ag pueden matar todas las bacterias planctónicas en la suspensión durante los primeros días y evitan la adhesión bacteriana durante los siguientes 30 días, tiempo que normalmente resulta suficiente para prevenir la infección, después de la operación en las etapas tempranas e intermedias. Aunque la estructura de NT-Ag muestra cierta

citotoxicidad, se puede reducir mediante el control de la velocidad de liberación Ag. Otras rutas que han sido empleadas, han demostrado que placas de titanio anodizadas en concentraciones de NaCl, NaF, y soluciones de KI adquirieron actividad antibacteriana, manteniéndola incluso después de 8 semanas de inmersión en agua destilada pura (75).

En los párrafos anteriores se han descrito los principales fallos biofuncionales y las técnicas que se emplean para abordarlos. Hay otro tipo de fallos de origen estrictamente biomecánico los cuales se deben principalmente a tres causas:

1. Fractura o daño estructural del implante por una mala selección del material o diseño del implante, frecuentemente asociados a fallos por fatiga debido a criterios de diseño no adecuados.
2. La carga aplicada al implante es prematura o excesiva.
3. La marcada diferencia que existe entre el módulo de elasticidad del implante (de 100 a 110 GPa) y del tejido óseo (hueso cortical 20 GPa y hueso trabecular 1GPa aproximadamente (76)). Este desajuste mecánico implica un apantallamiento de tensiones (conocido como “*stress-shielding*”), con la consecuente reabsorción ósea (conocida como “*induced bone resorption*”), y la disminución de la densidad del hueso adyacente, que implica el incremento de la probabilidad de fractura (ver Figura 1.15 y 1.16)

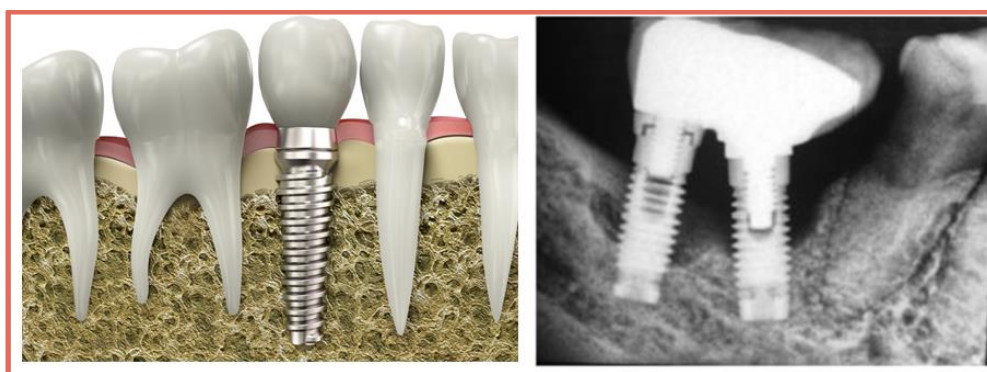


Figura 1.15. Sección longitudinal ilustrativa de implante dental de Ti (77). Imagen de Rayos X de dos implantes mandibulares, donde se observa la pérdida de masa ósea y el fallo de la osteointegración (78).

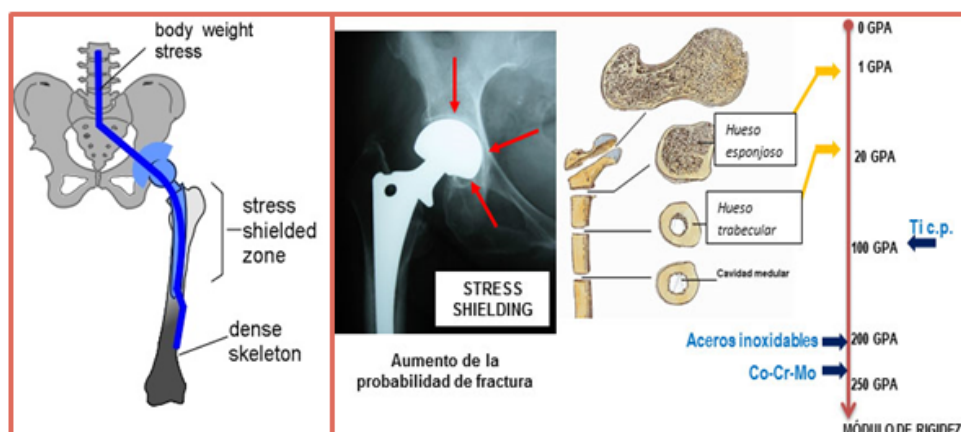


Figura 1.16. Transmisión de esfuerzos en prótesis de cadera e imagen de Rayos X donde se observa la reabsorción ósea y el efecto del apantallamiento de tensiones, relacionado con escala de valores de Módulo de elasticidad en diferentes biomateriales y hueso (79).

Uno de los problemas críticos, como se ha descrito, es el apantallamiento de tensiones o “*stress-shielding*”. Para solventarlo es necesario producir implantes con un módulo de elasticidad menor y más cercano al tejido óseo, sin comprometer su resistencia mecánica; es decir encontrar el equilibrio biomecánico sin comprometer la funcionalidad del implante. El módulo elástico, en el caso de implantes de Ti c.p., sólo se puede disminuir de tres maneras

- Empleando un material muy agrietado
- Empleando un material compuesto
- Empleando un material poroso

El uso de **materiales porosos** para aplicaciones biomédicas implica el empleo de técnicas y tecnologías específicas para generarlos, que no siempre permiten un fácil **control de parámetros** que son fundamentales cuando se busca el equilibrio biomecánico y biofuncional del implante. Los parámetros de los poros necesarios a controlar son: **1) cantidad de porosidad** (porcentaje ocupado por aire y no por material en una pieza); **2) tamaño del poro** (escala macro, micro y/o nano) y **3) distribución** de la porosidad (homogénea o heterogénea en la pieza). Sigue siendo un reto el desarrollo de técnicas

adecuadas para fabricar biomateriales metálicos con porosidad “a la carta” que permitan replicar la estructura jerarquizada del tejido óseo.

Muchos han sido los esfuerzos de la comunidad científica para desarrollar técnicas que permitan la obtención y fabricación de materiales porosos metálicos. En el próximo apartado se expondrá un desglose detallado de las mismas así como una nueva propuesta de clasificación.

1.4. OBTENCIÓN DE MATERIALES METÁLICOS POROSOS

En el apartado anterior se ha expuesto la necesidad de buscar el equilibrio biomecánico para solventar el problema del *stress shielding*, sin comprometer la biofuncionalidad del implante. Una vía para conseguirlo, es el uso de biomateriales metálicos porosos. En este apartado se definirá concepto de “material poroso” y las diferentes técnicas que permiten su fabricación en metales.

1.4.a. ¿QUÉ ES UN MATERIAL POROSO?

Los materiales porosos se definen como aquellos que contienen una parte importante y/o significativa de su volumen ocupada por aire. Según sea la proporción de este volumen se distingue entre **sólidos celulares o espumas** (99%-70% de aire) y **sólidos porosos** (menos de un 70% de aire). Los parámetros de control fundamentales en estos materiales son: porcentaje de porosidad, tamaño del poro, morfología del mismo (contornos irregulares o suaves) y distribución de porosidad (homogénea o variable-gradiente). Atendiendo a la distribución de la porosidad se distinguen dos tipos diferentes:

- **Material poroso monolítico**, que se define como aquel material con un reparto homogéneo de la porosidad en las tres direcciones del espacio, no teniendo ninguna dirección preferente.
- **Material poroso variable o gradiente** o con gradiente de porosidad, que se define como aquel material con un reparto no homogéneo de la porosidad en las tres direcciones del espacio y teniendo claramente una

dirección preferente en la variación de sus poros. Son conocidos también como “*functionally graded materials*”

1.4.b. CLASIFICACIÓN DE TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE MATERIALES POROSOS

Los diferentes métodos de fabricación de metales poroso han sido objeto de estudio y clasificación de numerosos autores destacando los trabajos de Banhart, Ashby, Betts, Singh, y Bansiddhi (80), (81), (82), (83), (84). Muchas de las técnicas desarrolladas, provienen de la fabricación de materiales cerámicos para diferentes aplicaciones y otras son innovadoras, con lo cual se puede asegurar que son numerosos los esfuerzos que se han realizado, en la búsqueda de la técnica más adecuada.

La bibliografía consultada en esta materia ha sido muy extensa y se han encontrado hasta **treinta y cuatro técnicas** documentadas para fabricar metales con porosidad homogénea o monolítica y/o porosidad variable o gradiente. Las técnicas empleadas, en cualquier caso, tienen como punto de partida general un **metal líquido**, un **polvo metálico**, una **preforma metálica** o una **suspensión de polvo metálico**, siguiendo en su procesado, rutas de Técnicas de Moldeo (TM) o de Pulvimetalurgia (PM), respectivamente.

Las TM tienen como materia prima un metal o aleación metálica, que está en estado líquido, a una temperatura por encima de su punto de fusión. Una vez se vierte el metal líquido en moldes, este adquiere la geometría deseada y solidifica mediante un proceso térmico controlado, hasta conseguir el estado de metal sólido, con unas características determinadas, que serán resultado de los valores de los parámetros empleados en el proceso. En el caso de fabricación de metales porosos por TM, la formación de **poros se consigue vertiendo metal líquido sobre espaciadores y/o esqueletos**, o mediante **inyección, expansión, o liberación de un gas en el seno líquido**. Durante la etapa de enfriamiento se obtiene el metal sólido poroso, necesitando un tratamiento térmico posterior para eliminar los espaciadores, si hubiesen sido empleados.

Las rutas PM, consta de una serie de etapas fundamentales que son: preparación del polvo (dosificación y mezcla), compactación (conformado y densificación, mediante aplicación de altas presiones en matriz) y sinterización (proceso térmico que une partículas de polvos por debajo de su temperatura de fusión, aumentando su resistencia y dureza en atmósfera, temperatura, presión y tiempo controlados). En la fabricación de metales porosos por PM, **se pueden generar poros en la pieza en verde**: **i)** durante la etapa de compactación: empleando polvos de diferente tamaño de partícula, mezcla de polvos con diferentes coeficientes de difusión, bajas presiones de compactación o ausencia total de ésta y también mediante expansión o liberación de un gas mezclado previamente con el polvo inicial; **ii)** empleando técnicas de espaciadores: convencionales (mezcla de polvos y partículas de fácil eliminación posterior, en proporciones y/o tamaños constantes o variables), replicando esqueletos poliméricos y en algunos casos empleando compactación isostática en caliente; **iii)** empleando técnicas de prototipado rápido que reproducen modelos previamente diseñados o superposición de capas con diferentes características. Una vez obtenidas las piezas en verde con porosidad, se sinterizan, por lo general, en **un horno metalúrgico** y se obtiene la pieza porosa definitiva.

Los poros también **se pueden generar durante la sinterización del polvo** con técnicas que están asociadas a la fuente de calor empleada: **i)** técnicas de sinterización directa o selectiva con láser; **ii)** técnicas de sinterización asistida por campo eléctrico y **iii)** técnicas de sinterización con haz de electrones.

La literatura recoge otras técnicas para fabricar materiales porosos. El punto de partida en este caso, son pequeñas **preformas metálicas huecas** o **soluciones de polvo metálico en un líquido**.

A continuación, se presenta una clasificación de todas las técnicas que se emplean en la actualidad para fabricar metales porosos, atendiendo a los criterios expuestos en este apartado (Tabla 1.3) y que se desarrollarán brevemente en los apartados sucesivos.

Estado del material de partida	Nombre de la Técnica , referencias	¿En que etapa en la que se generan los poros?	Fuente de calor	Porosidad Gradiente (G) Monolítica (M)
Metal líquido	Espaciadores	Partículas granulares [85-96]	Enfriamiento de colada	G y M
	Inyección directa de gas en líquido [100-106]	Réplica de esqueletos poliméricos [97-99]		
	Agente espumante (H ₂) [107-113]			
	Electro de gas Hidrogeno GASARs [81]			
	Diferente coeficientes de difusión de partículas [114-118]		Horno	G y M
	Diferente tamaño partículas [119-120]			
	Compactando a bajas presiones [121-124]			
	Ausencia de Presiones [125-130]			
	Moldeo por inyección de polvo metálico (MIM) [131]			
	Espaciadores	Partículas granulares		
Polvo metálico		Proporciones y/o tamaños iguales [132-143]	Horno	G y M
		Proporciones y/o tamaños diferentes		
		Presión Isostática en Caliente [144, 145]		
		Réplica de esqueletos poliméricos		
	Gas Ar atrapado en polvo [146-151]		Horno	G y M
	Agente espumante mezclado en polvo			
	Agente espumante mezclado en polvo y compactación posterior [152-159]			
	Prototipado rápido [161-164]			
	Autopropagación a alta temperatura (SHS) [165-168]			
	Superposición de láminas diferentes [169, 170]	Láminas porosas sobre núcleos sólidos		
Preforma	Sinterización selectiva por láser (SLS) [171-176]	Láminas de espumas metálicas	Láser	G y M
	Fusión selectiva por láser (SLM) [177]			
	Sinterización metálica directa por láser (MLSTM)			
	Sinterización asistida por campo eléctrico (ECAS) [178-184]			
	Electrodescarga de condensadores [183, 185]		Campo eléctrico	M
	Fusión por haz de electrones (Arcam) [187]			
	Fusión por haz de electrones combinado [188]		Horno o campo eléctrico	G y M
	Esferas huecas metálicas [80, 190]			
	Immersion de esqueleto polimérico [161, 191, 192]		Horno	G y M
	Congelación direccional [83, 193-197]			
Suspensión polvo metálico	Electro deposición metálica en sustrato polimérico [198-203]			G y M

Tabla 1.3. Clasificación de las técnicas para la obtención de materiales metálicos porosos, en función del estado del material de partida

1.5. METALES POROSOS A PARTIR DE LÍQUIDO

En el siguiente apartado se describen de forma breve, las técnicas que se emplean actualmente para fabricar materiales metálicos porosos, que tienen como punto de partida el material en estado líquido, con lo cual están directamente relacionadas con las Técnicas de Moldeo. Se analizarán dos rutas diferentes: técnicas que emplean espaciadores y aquellas que emplean gases para la generación de poros.

1.5.a. TÉCNICAS que emplean ESPACIADORES

Partículas granulares

El metal fundido es vertido en un molde con partículas granulares que actúan de espaciadores y que pueden ser inorgánicas, orgánicas, o esferas huecas de baja densidad. El contenido del espaciador tiene que ser lo suficientemente alto como para mantener las partículas interconectadas. Los gránulos pueden permanecer en el material metálico después de solidificación o pueden eliminarse por lixiviación en disolventes, en ácidos adecuados o por tratamiento térmico. Los espaciadores empleados en trabajos de referencia son los siguientes: vermiculita (85), sales solubles (86), (87) y (88), arcilla expandida, esferas de arena (89), (90) y esferas huecas de vidrio o de óxido de aluminio (91), (92), (93), (94), (95), (96).

Réplica de esqueletos poliméricos

El metal fundido es vertido en un molde fabricado con esqueletos o estructuras tridimensionales poliméricas (80), recubiertas de un material resistente a altas temperaturas (actuando estos de espaciadores y molde a la vez). El resultado, tras un proceso de enfriamiento y solidificación adecuado, es un material altamente poroso. Son referencia los trabajos desarrollados en espumas de poliuretano con poros abiertos y recubiertos por mezclas de resina fenólica y carbonato de calcio (97) o yeso (98). Estas mezclas empleadas como cobertura, requieren un proceso de curado. La espuma de polímero será eliminada posteriormente por tratamiento térmico. Una vez curada la cobertura y eliminado el polímero, se realiza el vertido de metal fundido, llenando

estrechas cavidades y replicando la forma original de la espuma polimérica. Esta técnica tiene como principal dificultad el llenado completo de los pequeños canales o filamentos así como el control de la solidificación y retirada del molde sin dañar una estructura tan fina. Materiales fabricados de este modo, se han comercializado en E.E.U.U. y Japón bajo la marca *Duocel*. Se han conseguido realizar con esta técnica algunos componentes de espuma de aluminio en la Universidad de Aachen, Alemania (99), como muestra la Figura 1.17. También hay trabajos en AlSi_7Mg , Cu, y Mg alcanzándose porosidades con de entre 80% y 97% en volumen.

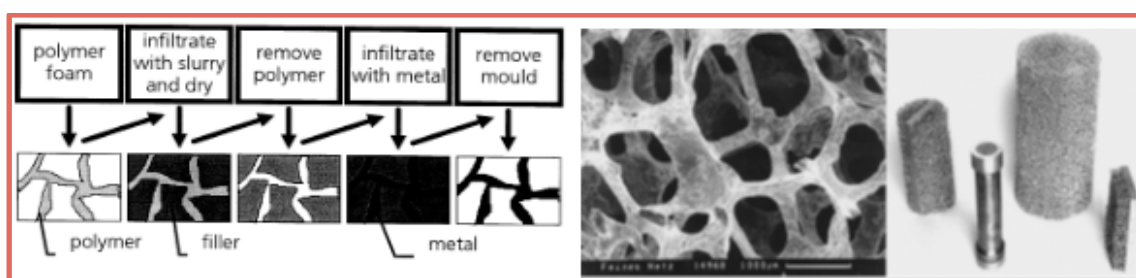


Figura 1.17. Espuma de Al fabricada por réplica de polímero con metal fundido en la Universidad de Aachen, Alemania, para realizar pequeñas piezas (80).

1.5.b. TÉCNICAS DE GASES

Inyección directa de gas en líquido

Las masas metálicas fundidas se pueden espumar por la generación de burbujas en el seno del líquido, mediante gas inyectado directamente en él. Hay que tener en cuenta que las burbujas de gas tienden a subir rápidamente a la superficie, y este efecto hay que compensarlo aumentando la viscosidad del metal fundido mediante la adición de polvos cerámicos u otros elementos de aleación, de manera que estabilicen este fenómeno y se obtenga un reparto homogéneo de las burbujas y por tanto de la porosidad final. Hay numerosos trabajos durante los años 60 y 70, que han empleado esta técnica para fabricar espumas metálicas de aluminio, magnesio, zinc o aleaciones de estos metales (100), (101), (102), (103) (104), (105) y (106). Aunque algunos desarrollos son bastante buenos, no consiguieron aplicación industrial real, debido a la dificultad de control y reproducibilidad, junto con una demanda baja de este tipo

de materiales hace 40 años. Sin embargo, se han abierto nuevas rutas mejoradas en la última década, siendo en la actualidad la inyección de gas en el seno del metal líquido una posibilidad real de implantación industrial. El caso más sencillo se da en las aleaciones de aluminio pues no se oxidan en exceso al exponer el metal fundido con gases que pueden contener oxígeno. Hay aplicaciones industriales de esta técnica, que han sido desarrolladas por empresas americanas (*NORSK-HYDRO* y *CyMAT*) que permiten obtener espumas de aluminio siguiendo el esquema de producción de la Figura 1.18, desarrollando la técnica expuesta en este punto.

Agente espumante (H_2)

El empleo de agentes espumantes, supone la introducción de un elemento que libera gas cuando lo calentamos por encima de una temperatura determinada, introducido en una masa metálica procesada previamente por TM, (100),(102), (104), (110), (111), (112), (113). Es ampliamente empleado como agente espumante el hidruro de titanio (TiH_2) que se descompone en Ti y H_2 gaseoso por encima de los 465°C. La empresa *Wire Shinko Company*, (Amagasaki, Japón), ha desarrollado comercialmente una espuma de aluminio llamada *ALPORAS* utilizando esta técnica. Actualmente solo se emplea en aleaciones de aluminio debido a que la descomposición del TiH_2 se produce demasiado rápido en aleaciones con alto punto de fusión dando lugar a la fragilización del material durante la etapa de enfriamiento y solidificación. Otros agentes espumantes alternativos que se están investigando son carbonatos y nitratos que ofrecen temperaturas superiores de descomposición, como alternativa posible de esta técnica para hierro, acero y aleaciones de níquel.

Eutéctico de gas Hidrógeno (GASARs)

La Figura 1.19 recoge algunos de los metales y aleaciones que forman un sistema eutéctico con el hidrógeno, destacando el Al, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn y las aleaciones de base Ni. Esta técnica se basa precisamente en esta propiedad. Se funden la aleación saturada de hidrógeno y se enfría en condiciones de presión y temperatura adecuadas, por TM, de manera que durante la solidificación aparecen poros llenos completamente de este gas. A

este tipo de materiales porosos se les denomina GASARs. En este estado fundido, se vierte en un molde donde se realiza un enfriamiento direccional lo que nos permite obtener porosidades alargadas de hasta un 30% de fracción en volumen. Esta técnica sin embargo presenta problemas de seguridad y es relativamente costosa quedando limitada a producción industrial en lotes.

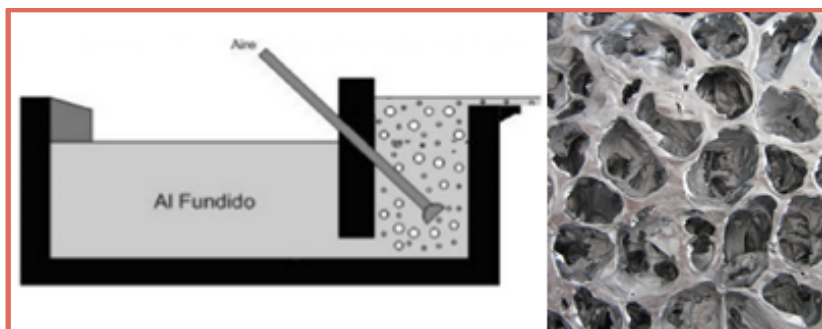


Figura 1.18 Esquema de la fabricación de espuma de Al por el método de inyección de gas en metal fundido (tipo *NORSK -HYDRO* y *CyMAT*) (81), e imagen real de la misma.

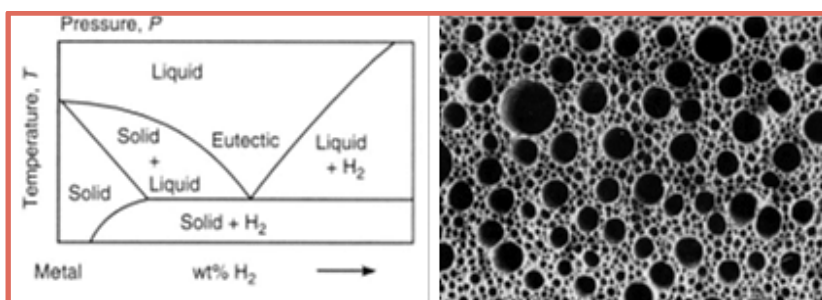


Figura 1.19. Sistema eutéctico general de aplicación en algunos metales y aleaciones con hidrógeno, que nos permite la obtención de materiales tipo GASARs. Espuma de aluminio fabricada por esta técnica (81).

1.6. METALES POROSOS A PARTIR DE POLVO

Las técnicas cuyo punto de partida es un polvo metálico se resumen en el siguiente apartado. Se analizarán diferentes rutas basadas en la Pulvimetalurgia (PM) y sus variantes: técnicas que emplean partículas de polvo con diferentes características, técnicas basadas en el uso de baja presión de compactación, técnicas que emplean espaciadores, técnicas que emplean gases, técnicas de prototipo rápido, técnica de auto-propagación a alta temperatura, técnicas de superposición de láminas diferentes y técnicas que sinterizan con diferentes fuentes de calor (láser, campo y haz de electrones).

1.6.a. TÉCNICAS QUE EMPLEAN PARTÍCULAS DIFERENTES

Diferentes coeficientes de difusión

La obtención de metales porosos se puede conseguir por técnicas convencionales de PM, empleando aleaciones cuyos componentes tienen muy diferente coeficiente de difusión (facilidad con que cada tipo de partícula se mueve en una mezcla). Esta técnica utiliza polvo metálico con diferentes coeficientes de difusión tales como Ti +Al, Fe +Al o Ti +Si, lo cual provoca que durante la sinterización de las partículas, aparezca un volumen de porosidad inherente a la naturaleza del polvo empleado (114) (115), (116), (117) (118). La porosidad tendrá un reparto heterogéneo o gradiente en dicho volumen, tanto mayor sea la diferencia de los coeficientes de difusión.

Diferentes tamaños

El empleo de partículas metálicas de diferentes tamaños en PM convencional, permite obtener piezas metálicas con porosidad. En este caso, es posible fabricar compactos con gradiente de porosidad a partir de polvo metálico con diferentes tamaños de partículas (119). El material se fabrica por apilación de capas con diferente tamaño de polvo metálico y compresión de las mismas de manera adecuada. Una vez sinterizados, el tamaño del poro en cada capa es también diferente y, por tanto, el material tiene una porosidad heterogénea o gradiente, según como se dispusiera la variación del tamaño de partículas iniciales. Cabe destacar el trabajo de Oh (120), donde aplica esta técnica para sinterizar Ti con porosidad gradiente. El autor emplea tres tamaños diferentes de partículas de Ti (65, 189 y 374 μm) que son preparadas mediante un proceso de electrodo rotativo de plasma y atomización de gas en una atmósfera de Argón. Estas partículas son apiladas y compactadas, para luego ser posteriormente sinterizadas en un horno de alto vacío. Cuando se realiza el análisis de imagen de la microestructura se observa claramente la obtención de un gradiente de porosidad como muestra la imagen de la Figura 1.20.

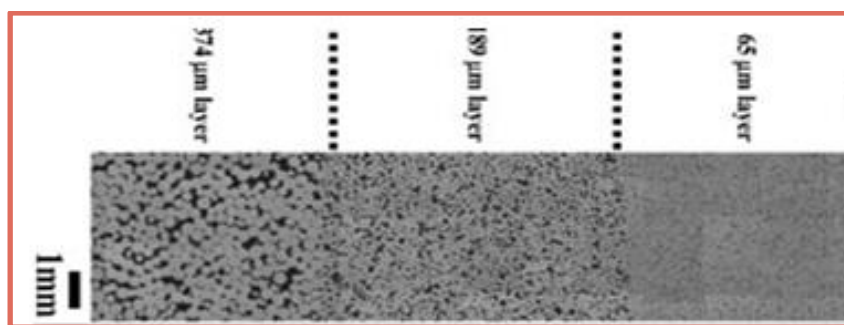


Figura 1.20. Micrografía de material sinterizado con tres zonas diferenciadas que se corresponde con tres tamaños de partículas de Ti empleados por el autor (120).

1.6.b. TÉCNICAS CON VARIACIÓN DE PRESIONES DE COMPACTACIÓN

Compactación a bajas presiones

La PM convencional emplea presiones altas de compactación de polvos para obtener piezas altamente densificadas. El hecho de densificar el polvo metálico a menos presión de la habitual, tiene la consecuencia natural de obtener poros entre las partículas metálicas y por tanto en el material sinterizado (121), (122), (123), (124). Esta técnica da lugar a porosidades repartidas de manera homogénea en la pieza final y la cantidad de porosidad dependerá de la presión empleada al compactar y también de la temperatura, presión y tiempo de sinterización.

Ausencia de presión de compactación

La PM convencional llevada a sus parámetros límites de presión de compactación, implica la sinterización de piezas que han sido conformados en ausencia de presión (únicamente con el efecto de la gravedad) (125), (126) (127) (128), (129) y (130). Como consecuencia, se obtienen muestras en verde con un alto índice de porosidad que tendrá como resultado tras la sinterización, materiales sólidos, altamente porosos. La cantidad final de porosidad dependerá del tipo de polvo y la temperatura, presión y tiempo de sinterizado. Esta técnica es conocida también como “*loose sintering*”.

Ausencia de presión y diferentes tamaños de partículas

El empleo de diferentes tamaños de partículas, junto a la ausencia de presión de compactación en el polvo o empleando bajas presiones, son abordados en esta técnica. Se obtiene así, un material en verde con baja densificación y gran cantidad de volúmenes huecos que generaran las porosidades acordes, en el material sinterizado (125), (126), (127), (128), (129). En función de la apilación de capas realizadas por diferentes tamaños, se obtendrá un material muy poroso y con una variación gradiente acorde a la distribución de los tamaños de partículas elegida (120).

Moldeo por inyección de polvo metálico (MIM)

El MIM combina la posibilidad de conformar piezas de alta complejidad geométrica, gracias al moldeo por inyección, con las prestaciones mecánicas de las aleaciones metálicas. Las piezas pueden ser producidas en una amplia variedad de metales. El fundamento de esta tecnología, consiste en mezclar los polvos metálicos y espaciadores, con partículas lubricantes y plastificantes que actúan como conductores de la carga metálica y permiten dar fluidez al conjunto de la mezcla para posibilitar su inyección en moldes y obtener la forma de la pieza (131). La pieza obtenida en verde puede tener tanta complejidad como el diseño del molde lo permita y una cantidad de porosidad que dependerá del contenido de espaciadores empleados y será homogénea en la pieza, ver Figura 1.21. Tras el conformado, se procede a la eliminación de los aditivos y espaciadores (existen diferentes técnicas de extracción) y a la sinterización.

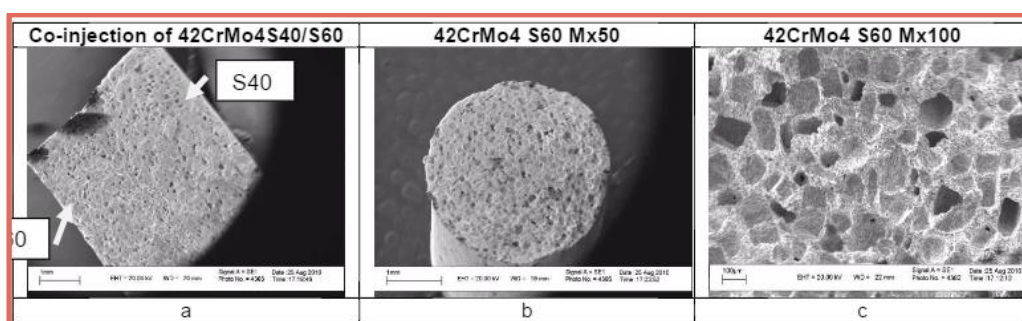


Figura 1.21. Imágenes de secciones longitudinales en SEM adaptadas de (131). Aleación 42CrMo4 con contenidos de espaciador 40 y 60% de sal conformado por MIM.

1.6.c. TÉCNICAS DE ESPACIADORES

Proporciones y/o tamaños iguales

La técnica de espaciadores permite fabricar metales porosos empleando materiales fácilmente eliminables (“espaciadores”). Estos se mezclan con el polvo metálico, en la proporción adecuada para que ocupe un volumen determinado y se realiza la compactación de la mezcla por PM convencional. Cuando el espaciador es eliminado, se obtienen un poro en aquel espacio que fue ocupado por la partícula. Las sustancias espaciadoras más empleadas son: carbamida, bicarbonato de amonio, NaCl (81), (132), NaF, sacarosa, magnesio, PVA y PMMA, (133), (134), (135), (136), (137), (138) (139) y (140). Esta técnica es viable para controlar la porosidad con reparto homogéneo en la pieza, y conservar aproximadamente el tamaño y proporción del espaciador empleado. Es particularmente interesante la facilidad de eliminación del mismo en etapas previas o durante el proceso de sinterización (141), (107), (108). En la Figura 1.22, se observa la eliminación en agua de partículas espaciadoras de NaCl en Ti. Cuando en lugar de emplear partículas, se emplean fibras, se abren nuevas posibilidades para poder conseguir canales en lugar de poros, o también llamado poros dirigidos (micro-panales). En este sentido es de interés el empleo de materiales metálicos y polímeros en forma de varillas (142) y (143).

Proporciones y/o tamaños diferentes

La apilación de varias capas donde se puede variar en cada una de ellas la concentración en volumen del espaciador, permite de forma potencial, controlar la porosidad de forma longitudinal. En la actualidad está poco desarrollada y presenta como principal dificultad la correcta eliminación de los espaciadores de diferente tamaño.

Presión isostática en caliente (HIP o CF- HIP)

La técnica HIP (Hot Isostatic Press) o su variante de encapsulamiento libre (Capsule-Free Hot Isostatic Pressing, CF-HIP) se combina con el uso de espaciadores como los descritos en las dos técnicas anteriores. Son referencia

los trabajos desarrollados con esta técnica empleando espaciadores de NaF (144) y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ (145).

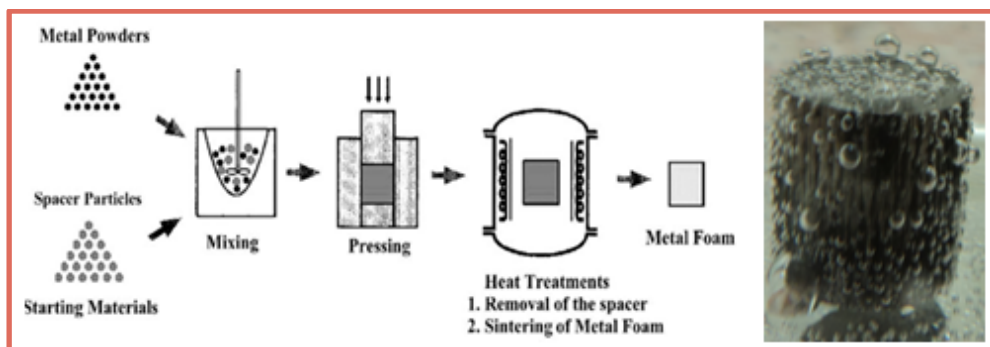


Figura 1.22. Esquema de conformado de metales porosos con espaciadores. Detalle de la eliminación de NaCl empleado en polvo de Ti, por inmersión de agua, mediante ciclos de eliminación (Universidad de Sevilla) (108).

1.6.d. TÉCNICAS DE GASES

Gras Ar atrapado en polvo

La técnica implica dos operaciones a alta temperatura: atrapamiento de gas Ar en polvo metálico a alta presión y expansión del gas Ar atrapado a baja presión con aumento de la temperatura, como indica el esquema de la Figura 1.23. La expansión se lleva a cabo en el estado sólido y por lo tanto no es una formación de espuma real, sino un proceso de fluencia en estado sólido (83). La expansión controlada de Ar atrapado en compactos de polvo metálico más conocida es la técnica de Kears (146), revisada por Dunand, (147). El proceso aplicado originariamente a la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, ha sido empleado con éxito en la fabricación de espumas de Ti c.p. y Ti-Ni. (148), (149). Esta técnica ha sido de aplicación por el fabricante de aviones *Boeing* (U.S.A) (150), en piezas estructurales de Ti poroso y los últimos avances están encaminados a la expansión superelástica para generar grandes porosidades (151).

Agente espumante mezclado en polvo

El agente espumante es una sustancia encargada de generar burbujas. El mismo se mezcla, de forma homogénea con polvo metálico, y se procesa por rutas de PM convencional. Al elevarse la temperatura durante la

sinterización, el agente espumante provoca la liberación de gas y la consecuente formación de poros, éstos se estabilizan durante el enfriamiento. Varios grupos de investigación han desarrollado estas técnicas, especialmente el IFAM en Bremen (Alemania), el LKR Randshofen (Austria) y Neuman-Alu en Marktl (Austria). Uno de los agentes espumantes más empleado es el hidruro de titanio para fabricar espumas de aluminio y sus aleaciones (comienza a descomponerse a aproximadamente 465°C, muy por debajo del punto de fusión del aluminio puro 660°C). En la Figura 1.24, podemos apreciar la variación de volumen en función del tiempo en el caso de sinterización de Al con TiH_2 como agente espumante.

Agente espumante mezclado en polvo y compactación posterior

La siguiente técnica es altamente sofisticada. La misma permite obtener espumas de alta calidad y ha sido desarrollado y patentado por el Fraunhofer-Institut de Bremen (Alemania) (152), (153), (154), (155), (156). Comienza con la mezcla de polvos metálicos o aleaciones metálicas con un agente espumante, después de la cual se compacta para obtener un producto denso semiacabado. En principio la compactación puede hacerse por cualquier método (compresión, extrusión uniaxial, isostática en caliente), que asegure que el agente espumante queda embebido en la matriz metálica sin un exceso de porosidad abierta, sin embargo la extrusión es el método más económico y de mejores resultados hasta la fecha para la producción de espumas de alta calidad (157) (158). Una de las aplicaciones más relevante es la producción de panel sándwich de aluminio con núcleo poroso, empleando como espumante el TiH_2 , que ha encontrado aplicación en la industria automovilística a nivel estructural (159) y que se muestra en la Figura 1.24.

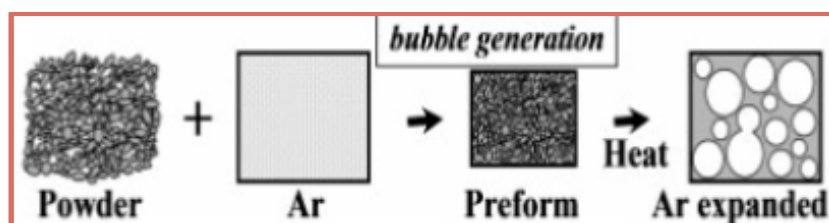


Figura 1.22. Esquema de generación de poros por Ar atrapado y posterior expansión (83).

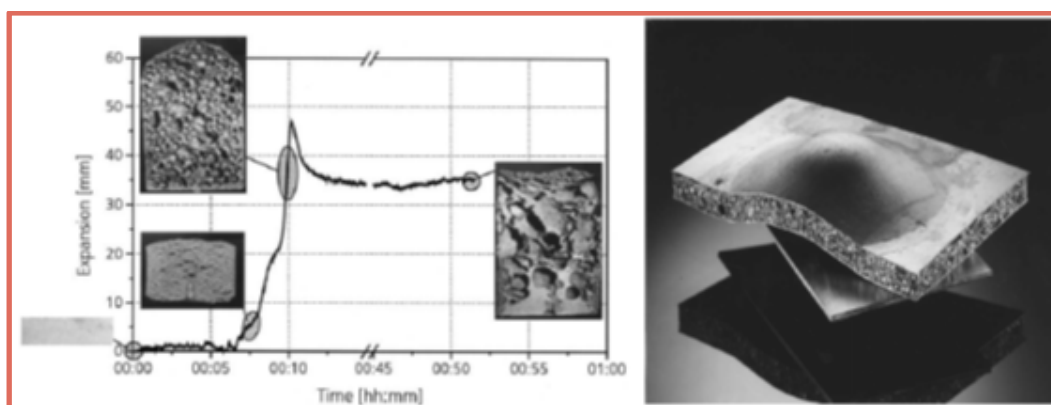


Figura 1.24. Comportamiento de expansión a 750°C, de TiH_2 en aluminio (160): volumen vs tiempo en cuatro punto diferentes del proceso. Panel sándwich con núcleo de espuma de aluminio (espesor 12 mm) y dos hojas exteriores (Fraunhofer y Studiengesellschaft Stahlanwendungen) (80).

1.6.e. TÉCNICA DE IMPRESIÓN EN 3D

La técnica de impresión 3D se utiliza para generar piezas tridimensionales complejas y altamente porosas, directamente a partir de un esqueleto modelo generado en ordenador y por impresión en capas. Ha tenido un gran desarrollo en la última década con la aparición de las impresoras 3D y el desarrollo de técnicas de diseño asistido por ordenador (CAD). Se generan capas de material una encima de otra y el proceso de estratificación se repite hasta que se completa la pieza (161). Con este tipo de técnica podemos realizar esqueletos que permitan fabricar materiales altamente poroso como los que muestra la Figura 1.25, donde se relacionan tres modelos con diferente altura de *scaffolds*, con la porosidad obtenida y el tamaño de poros para espumas de Ti (162) En una variación del proceso de fundición a la cera perdida estándar y fue aplicada con éxito para producir cáscaras de cerámica sin la necesidad de un patrón de cera, directamente a partir de la representación CAD (163).

Recientemente y de manera novedosa, se está empleando esta tecnología para reproducir piezas en verde, directamente por estratificación y reducción de “pinturas metálicas” en impresoras 3D con prometedores resultados (164).

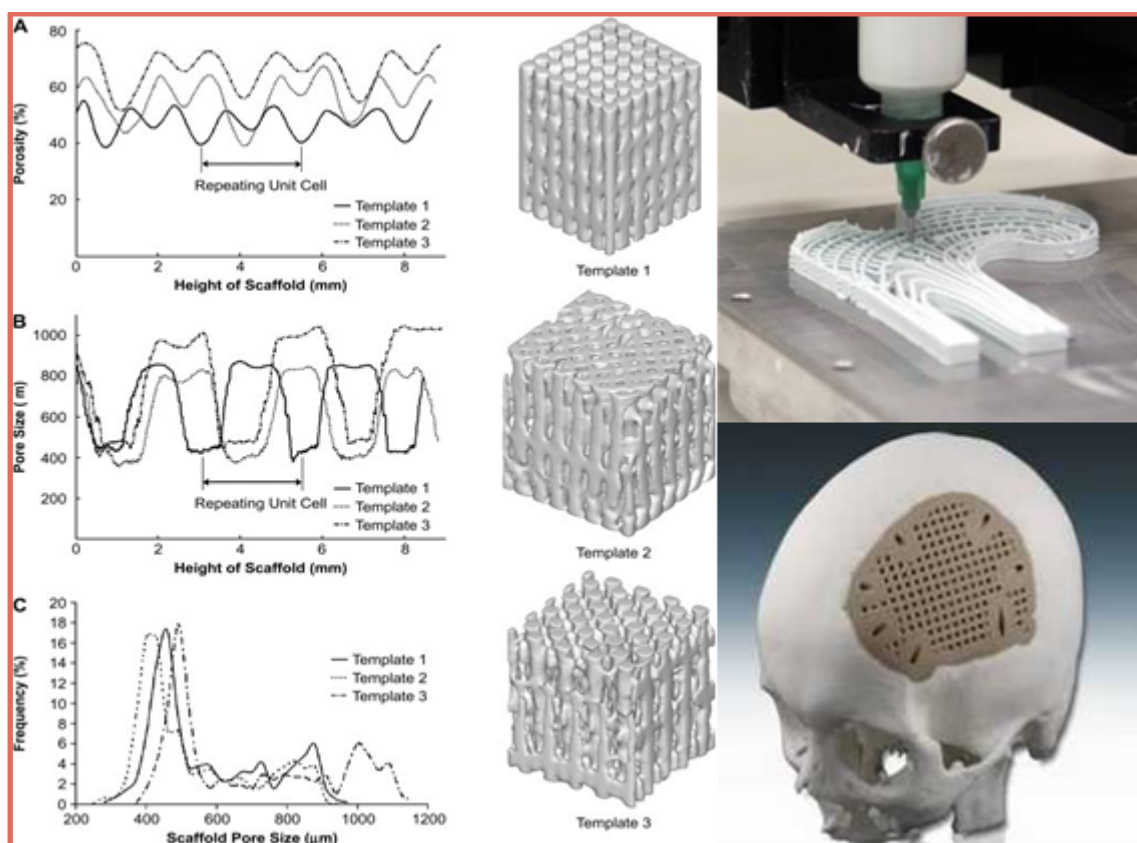


Figura 1.25. Tres modelos diferentes de esqueletos para Ti poroso empleando software de reconstrucción 3D (Imita ®; Materialise). Los gráficos muestran A) porosidad, B) tamaño de poro en función de la altura de los esqueletos y C) distribución de tamaño de poro para los tres modelos (162). Imagen de fabricación de réplica de cabeza de fémur por impresora 3D. Prueba de implante cráneo-facial diseñado por scan CT y fabricado por prototipado de esqueleto de mallas.

1.6.f. TÉCNICA DE AUTO PROPAGACIÓN A ALTA TEMPERATURA (SHS)

La técnica de auto propagación es también conocida como *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS) e implica un precalentamiento de los polvos metálicos ya compactados a una temperatura suficiente como para facilitar la propagación de una onda de calor añadida, mediante combustión de bobina de tungsteno (en su técnica más básica). De esta manera se genera una porosidad en el polvo densificado (165), (166), (167) y (168) y por tanto tras la sinterización en horno de alto vacío, se obtendrá un material de porosidad homogénea. Su desarrollo industrial más destacado se

encuentra en implantes porosos NiTi denominados *intervertebral-fusion*, bajo la patente *Actipore*TM (Biorthex, Canadá), que muestra la Figura 1.26.

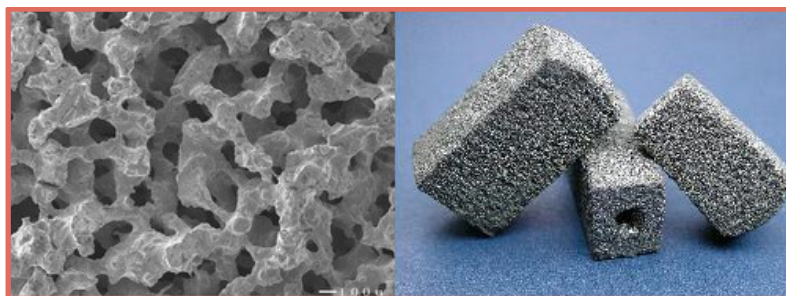


Figura 1.26. Microfotografía y fotografía del desarrollo comercial de implantes NiTi porosos, *intervertebral fusión* por técnicas SHS (*Actipore*TM, Biorthex, Canadá) (144).

1.6.g. TÉCNICAS DE SUPERPOSICIÓN DE LÁMINAS O CAPAS

Láminas porosas sobre núcleos sólidos

La idea de la presente técnica es combinar un núcleo sólido con una capa exterior porosa. En aplicaciones biomédicas, esta técnica, es útil para facilitar el *in-grown* del tejido óseo, mientras que el núcleo garantiza la resistencia mecánica. El esquema del proceso de fabricación se describe gráficamente en la Figura 1.27. La técnica más empleada en la bibliografía consultada para generar una capa porosa en torno a un núcleo sólido es de espaciadores, pero no es necesariamente la única. Es destacable el trabajo de Dewidar y Lim, en 2008 donde aplican con éxito esta técnica en la aleación Ti_6Al_4V (169), fabricando muestras con diferentes porosidades superficiales (30, 50 y 70 %vol). Los valores obtenidos en la caracterización mecánica, varían significativamente en función de la porosidad superficial, el tamaño del núcleo y la temperatura de sinterización, pero quedando siempre superiores a los parámetros mecánicos del hueso humano. La principal ventaja de esta técnica es la facilidad de control sobre el tamaño del núcleo sólido y el tamaño del poro de la capa exterior.

En la literatura destaca también el trabajo de Miao y Sun *Graded/gradient porous biomaterials* de 2010 (170) donde estudian cuatro diseños diferentes en geometría y distribución de porosidad, por superposición

de capas o láminas, según muestra la Figura 1.27 a),b),c) y d): tres de ellos de superposición de láminas tipo longitudinal y el cuarto de superposición de láminas concéntricas, sobre núcleo no poroso. En este trabajado concluyen, entre otros aspectos, que aunque hay desarrolladas técnicas para la obtención de gradientes de porosidad, estas no son rentables para su desarrollo industrial y además necesitan notables mejoras que garanticen el tamaño real de los poros, su interconectividad y la modificación superficial bioquímica de los mismos para favorecer el efecto *in-growth* del tejido óseo.

Láminas de espuma metálica superpuestas

Las láminas de espuma metálica que han sido previamente desarrolladas (por otras técnicas) se superponen, uniéndose el apilamiento durante la sinterización. En este y construye por sinterización del apilamiento, una pieza altamente ordenada según un diseño previo de porosidades. Hay trabajos desarrollados en Ti para aplicaciones biomédicas que emplean láminas de espuma de 1-2 mm de espesor y por apilamiento de capas con diferentes porosidades (variables entre 80% y 17%), consiguen un material multicapa y jerarquizado (módulo de Young de 11-12 GPa y 150-240 MPa en ensayos de compresión). Las características únicas de este tipo de material Ti en multicapa de espumas, lo hacen atractivo para su aplicación en el campo de la ortopedia. Otro tipo de resultados, para otras aplicaciones se consiguen superponiendo capas de las porosidades adecuadas según la necesidad planteada.

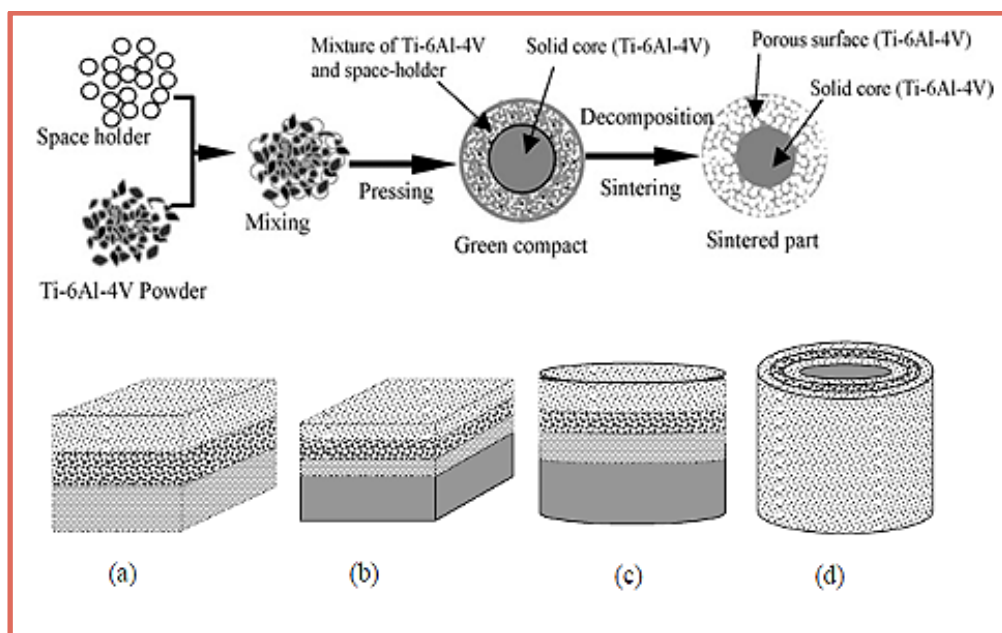


Figura 1.27. Esquema del proceso empleado en la fabricación de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ porosos sobre núcleo sólido de Dewidar y Lim en 2008 (169). Configuraciones de gradientes de porosidad estudiadas por X. Miao y D. Sun en su trabajo *Graded/gradient porous biomaterials* en 2010, (170).

1.6.h. TÉCNICAS CON LÁSER

Sinterización selectiva por láser (SLS)

La sinterización selectiva por láser consiste usar la energía calorífica del haz láser para sinterizar finas capas de polvo metálico, sobre una plataforma de trabajo empleando control de coordenadas y CAD (171). La energía se elige de tal manera que una capa de polvo metálico es totalmente sinterizada en el punto de impacto de dicho láser y el haz va pasando por la superficie, sinterizando las partículas en las regiones seleccionadas. A continuación, se deposita una nueva capa de polvo sobre la anterior y el proceso se repite hasta que se fabrica, capa a capa, una pieza completa, como se representa en el esquema de la Figura 1.28. Este tipo de técnica, aunque es compleja y no ha alcanzado su madurez para uso industrial extendido, si ha encontrado aplicación en la producción de prototipos, herramientas funcionales y en los últimos años en implantología dental. Es destacable el trabajo de Traini y colaboradores en 2008, (172), donde los autores exponen la técnica de fabricación de un implante dental con porosidad variable desde el interior, a la

superficie exterior fabricada por sinterización selectiva con láser. Partiendo de una aleación de Ti_6Al_4V en polvo, obtienen un como el que se observa en la Figura 1.29. Es de especial interés la conclusión de que tales implantes deben minimizar los efectos del apantallamiento de tensiones y mejorar el rendimiento a largo plazo, demostrándose así la viabilidad de la técnica desarrollada (obtiene un Módulo de Young variable de 104 a 77 GPa de dentro a fuera)

En la literatura encontramos numerosos estudios publicados en diferentes materiales: Cu-Sn, acero-bronce, acero inoxidable, Ni, WC-Co, aluminio y aleaciones de Ti (173), (174), (175). De todos ellos podemos deducir que la sinterización por láser es un proceso complicado y los parámetros a controlar son: potencia de láser, velocidad de barrido, interlineado de exploración, espesor de la capa de polvo metálico, geometría de barrido, ambiente de trabajo y características del polvo de partida. En función de ellos conseguiremos diferentes características microestructurales y materiales más o menos porosos (176).

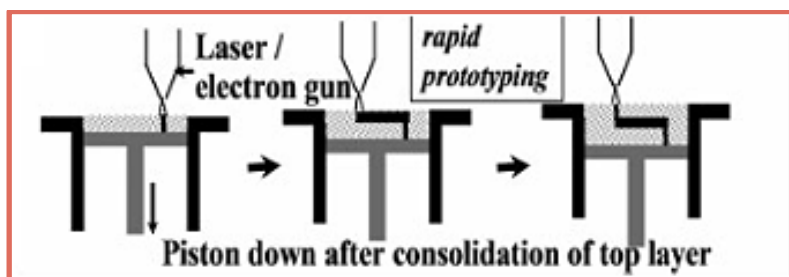


Figura 1.28. Esquema del proceso de sinterización por láser de polvos metálicos, donde se aprecia la secuencia de sinterizado capa sobre capa (83).

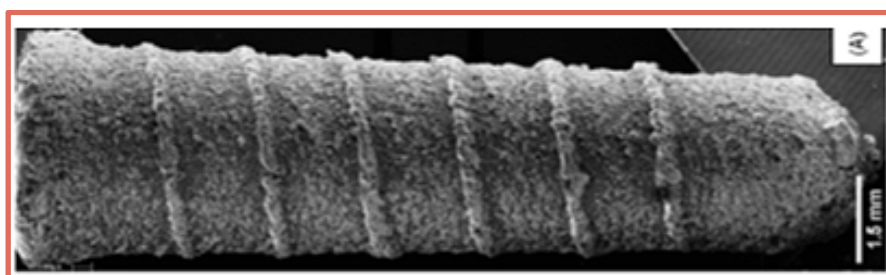


Figura 1.29. Imagen de microscopía SEM del implante dental fabricado por Traini, Mangano, Sammons, Macchi, Piattelli en 2008, mediante la técnica de sinterización por fusión selectiva con láser (SLS) (172)

Fusión selectiva por láser (SLM)

La fusión selectiva por láser consiste en la deposición de una fina capa de polvo sobre una plataforma de trabajo, la energía aportada con un haz láser siguiendo las coordenadas específicas derivadas del modelo la cual en este caso funde, con un láser. La energía del haz de láser se elige de tal manera que la capa de polvo metálico alcanza un estado líquido en la superficie de la partícula de polvo y permite la unión íntima por fusión en el punto de impacto de dicho láser. El haz va pasando por la superficie, en las regiones seleccionadas. La operación se repite de forma secuencial y aditiva, por un número de veces igual al número de capas en cual está dividido el modelo diseñado en 3D por ordenador. Se trata de una técnica adecuada para los objetos que tienen como prioridad la calidad estética de la superficie, la luminosidad del objeto y la libertad de la forma (177). Los parámetros a controlar son: potencia de láser, velocidad de barrido, interlineado de exploración, espesor de la capa de polvo metálico, geometría de barrido, ambiente de trabajo y características del polvo.

Sinterización metálica directa por láser (MLSTM)

La presente técnica es una variante de la sinterización selectiva por láser (SLS) en la cual en vez de desarrollarse la fabricación de la pieza capa a capa, ocurre en una sola etapa, adecuando los parámetros a este fenómeno.

1.6.i. TÉCNICAS CON CAMPO ELÉCTRICO

Sinterización asistida por campo eléctrico (ECAS)

La sinterización asistida por campo eléctrico se denomina también *electric current assisted sintering* (ECAS) y tiene muchas variantes. Estas técnicas básicamente, utilizan corriente eléctrica para impulsar o mejorar la sinterización de los polvos metálicos como consecuencia del efecto Joule, ayudado por la aplicación de una carga a compresión en los polvos metálicos. En 1906 se registra la primera patente de sinterización utilizando ECAS en vacío, con el propósito de fabricar a escala industrial filamentos de lámparas

incandescentes por compactación de partículas de tungsteno. Este primer método se combina rápidamente con aplicación de presión obteniendo grandes beneficios en la sinterización de metales refractarios. Tras una larga trayectoria, tienen un amplio desarrollo en Japón, donde la técnica más extendida es la aplicación simultánea de corriente eléctrica a través del material a sinterizar y presión mecánica uniaxial, con el fin de fabricar productos específicos con la configuración y de la densidad deseada (178), como representa el esquema de la Figura 1.30. La carga mecánica y la corriente eléctrica aplicada, pueden ser constantes durante todo el ciclo de sinterización o pueden variar y según se modifiquen estas condiciones, obtener materiales más densos o más porosos.

Las variantes más extendidas de la técnica fundamental (ECAS) que son dos: **sinterización por resistencia** (RS) y **sinterización mediante descarga eléctrica** (EDS). A partir de estas surgen otras variantes específicas en cada una de ellas, como se describe en la Figura 1.31. Destaca en importancia de aplicación, la variante de RS conocida como ***spark plasma sintering*** (SPS) (179), donde se emplea una matriz de grafito que hace disminuir los tiempos de sinterizado, consiguiendo una notable mejora en la eficiencia del proceso.

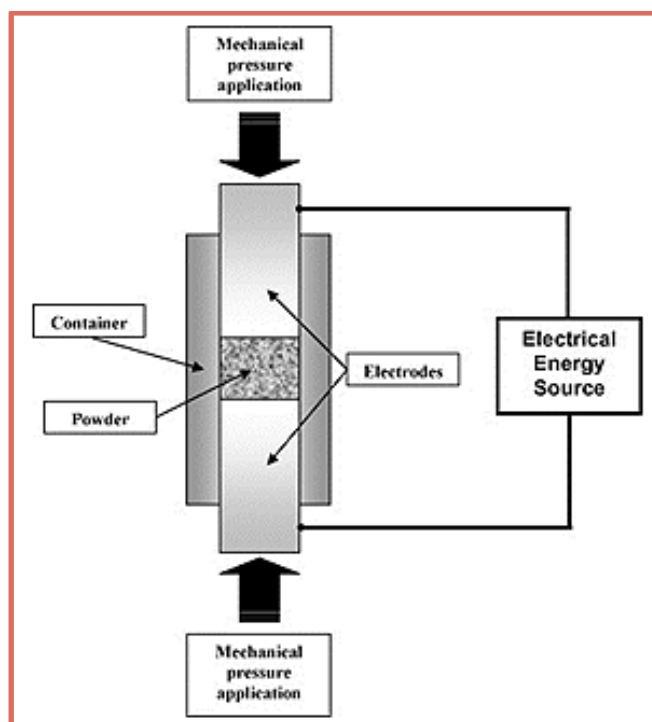


Figura 1.30. Esquema del sistema de aplicación de *electric current assisted sintering* (ECAS), para fabricación de materiales porosos homogéneos.

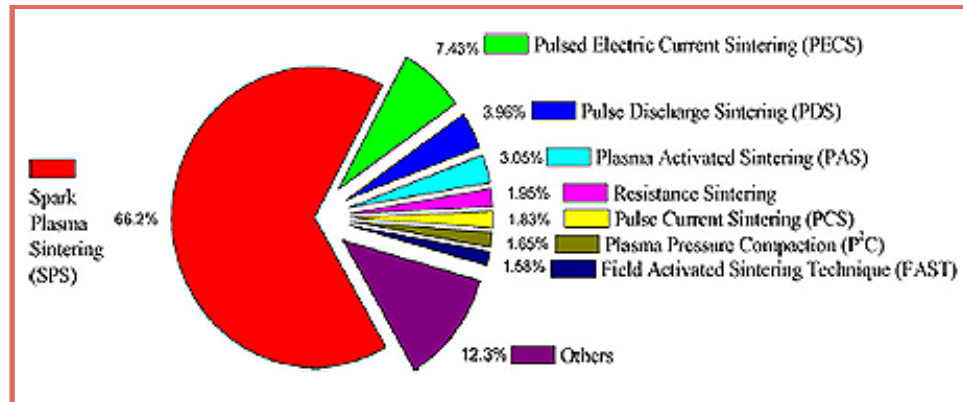


Figura 1.31. Representación de las técnicas variantes de sinterización por resistencia (RS), en función de su rango de aplicación industrial (178).

En la literatura encontramos trabajos en los que numerosos autores han aplicado este tipo de técnicas y sus variantes en la fabricación de metales porosos, para aplicaciones biomédicas (180) (181), (182), (183) y (184). Cabe destacar el trabajo de Orrú en 2009 (178), donde hace una revisión amplia y

detallada de esta técnica, su evolución y los resultados en una amplísima variedad de materiales.

Electro descarga de condensadores (EDC)

La descarga de condensadores consiste en aprovechar la energía (efecto Joule) que se genera durante el proceso para sinterizar los polvos metálicos. La variación y control de esta energía, permite obtener gradientes de porosidad en materiales metálicos. Encontramos en la literatura científica muchos trabajos realizados con esta técnica, en éstos se han evaluado la influencia de diferentes parámetros: variaciones en las energías empleadas y su influencia sobre tamaño de poros, cuellos obtenidos y propiedades mecánicas (185), así como variaciones en la configuración de los electrodos y la masa de la muestra. Todos los resultados indican la viabilidad de fabricar implantes dentales de Ti c.p. por técnicas de atomización de polvo y EDC. Autores como Wen en 2001, han obtenido los parámetros adecuados para fabricar implantes porosos de Ti de 4mm de diámetro y 7 mm de longitud mediante EDC (135). También, se han desarrollado procesos para la fabricación de espumas metálicas a partir de polvo de Ti y Mg (183) con técnicas de electro descarga, que tienen unas excepcionales características (porosidades del 78% vol., resistencia a compresión de 35 MPa y módulos de Young de 5,3 GPa).

1.6.j. TÉCNICAS CON HAZ DE ELECTRONES

La técnica siguiente se basa en aprovechar la energía de un haz de electrones (generado por campos eléctricos y magnéticos) para generar una alta transferencia de calor al polvo metálico. La misma es también conocida como procesos *electron beam melting* (EBM). Este fenómeno da la posibilidad conseguir un calentamiento local muy rápido y controlado, lo suficientemente potente como para unir por fusión una capa de polvo metálico por el impacto del haz de electrones sobre ella. Es un proceso de fabricación aditivo, con el que se fabrican piezas a partir de polvo metálico, por deposición y sinterización de capas de manera continua y repetida (186). Son de relevancia las técnicas

de sinterización por haz de electrones *Arcam* y la técnica *combinada*. Ambas se describen a continuación.

Fusión por haz de electrones (Arcam)

La técnica patentada por *Arcam AB* (Mölndal, Suecia), ha desarrollado un modelo de fabricación rápido para fabricar piezas, a partir de polvos metálicos, mediante fusión aditiva de capas de polvo, empleando el sistema de control CAD-to-Metal. El proceso de EBM Arcam, tiene lugar en el vacío y a alta temperatura, lo que da lugar a que los componentes queden libres de tensiones residuales y con mejores propiedades mecánica y tienen aplicación en implantes ortopédicos (187) como ilustra la Figura 1.32.



Figura 1.32. Implantes de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ desarrollados por EBM Arcan (187). Imagen izquierda: copas acetabulares. Imagen central: cráneo maxilofacia. Imagen derecha: Microestructura de aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ sinterizada.

Fusión por haz de electrones combinado

Recientemente la técnica de EBM, se ha combinado con éxito con el empleo de esqueletos, para fabricar materiales compuestos formados por Ti poroso (del orden del 60-75 % vol de porosidad) rellenos de espuma de quitosan-hidroxiapatita (188). Este material presentó unas propiedades biomecánicas equilibradas como sustituto del tejido óseo y que incluso fue empleado en ratas con buenos resultados de osteointegración, sugiriendo un potencial uso en aplicaciones biomédicas para reparación de hueso sometido a cargas mecánicas.

1.7. METALES POROSOS A PARTIR DE PREFORMA

En este apartado se van a describir brevemente la técnica que se emplean para fabricar materiales metálicos porosos que tiene como material de partida preformas metálicas, en concreto el uso de esferas metálicas huecas.

Esferas metálicas huecas

Las esferas metálicas son fabricadas previamente (en los materiales, los tamaños y espesores deseados) y posteriormente compactadas y sinterizadas entre sí, como ilustra el modelo de la Figura 1.33. Esta técnica permite obtener metales altamente porosos dado que las esferas huecas actúan como material de partida y espaciadores al mismo tiempo. La técnica ha sido empleada ampliamente en Cu, Ni, acero y Ti. Los diámetros de esferas más habituales son 0,8-8 mm y espesores de pared de 10-100 μm . Las esferas huecas se pueden realizar mediante diferentes procesos: 1) por deposición electroquímica de metal sobre esferas de polímeros (189), que se eliminan posteriormente, 2) por recubrimiento de esferas de poliestireno con aglutinante de polvo metálico en suspensión que permite obtener una cáscara metálica para sinterizar (190).

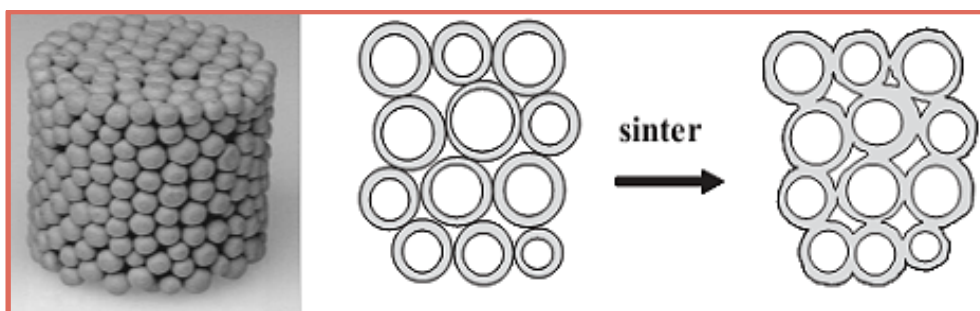


Figura 1.33. Esferas de acero inoxidable sinterizadas. Diámetro de piezas 20 mm (80)

1.8. FABRICACIÓN DE METALES POROSOS A PARTIR DE SUSPENSIÓN DE POLVO

En este apartado se van a describir brevemente las técnicas que se emplean actualmente para fabricar materiales metálicos porosos que tiene como material de partida una suspensión de polvo metálico en líquido, teniendo

tres diferentes: inmersión de esqueleto en suspensión de polvo, moldeo por congelación dirigida y electrodeposición metálica en sustrato polimérico.

Inmersión de esqueleto en suspensión de polvo metálico

La siguiente técnica consiste en que una estructura de material polimérico es sumergida en una suspensión de polvo metálico y aglutinante, y posteriormente se somete a un proceso de secado. De esta manera, se consigue reproducir la geometría del esqueleto base en una pieza en verde. Cuando está completamente seco el polvo metálico, el esqueleto o andamiaje polimérico se elimina por proceso térmico, quedando el material preparado para sinterizar. En la Figura 1.34, se describen las tres etapas fundamentales de la técnica: preparación del esqueleto, inmersión en la suspensión metálica y eliminación del andamiaje (161). Esta técnica ha sido utilizada con éxito para producir titanio y aleaciones de titanio altamente poroso, con espumas de poliuretano sumergidas en suspensión adecuada (70% Ti_6Al_4V , 30% H_2O y amoníaco) (191).

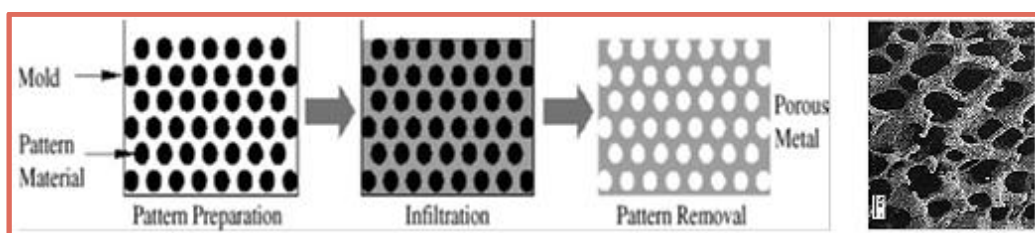


Figura 1.34. Etapas del proceso de fabricación de espumas metálicas por inmersión de esqueletos: 1) Preparación de esqueleto de material polimérico, 2) Inmersión en mezcla adecuada y posterior secado de la misma, 3) Eliminación de esqueleto por proceso térmico.

Imagen real de espuma de Ti fabricada por esta técnica.

Hay trabajos recientes de simulación estructural biomecánica mediante sistemas de elementos finitos, que avalan el uso de estas técnicas de esqueletos abiertos (192) y (193).

Moldeo por congelación dirigida

El moldeo por congelación dirigida es también conocida como *directionally freeze-cast* y aborda la generación no homogénea de poros alargados y en una dirección predominante por moldeo con gradiente térmico

(83), (162). Ha sido tradicionalmente empleada para procesar materiales cerámicos (194) y de manera más reciente para la producción de espumas metálicas (195). Esta técnica se inicia con una suspensión de polvo metálico en un líquido (agua, canfeno, etc.), generando un barro, el cual se somete a un enfriamiento con gradiente térmico. Esto induce el crecimiento de dendritas por solidificación del líquido y el empuje de las partículas de polvo hacia la superficie externa de las dendritas y su compactación. De este modo, se obtienen regiones de líquido solidificado y regiones de partículas metálicas compactadas, como se observa en la Figura 1.35. Una vez alcanzado este punto, la técnica requiere de la eliminación del líquido congelado mediante sublimación, de modo que se obtiene como poro alargado, aquella zona que antes era ocupada por las dendritas generadas durante la congelación, quedando la muestra en verde lista para sinterizar. Esta técnica ha sido revisada y aplicada en Ti por Dunand y Chino (195) empleando agua como fluido y aplicando una solidificación direccional en la congelación de la misma, obteniendo un material altamente anisotrópico. Hay otros trabajos como el realizado por Yook (196), donde se utiliza una suspensión de canfeno e TiH_2 reduciendo al mínimo la contaminación de oxígeno.

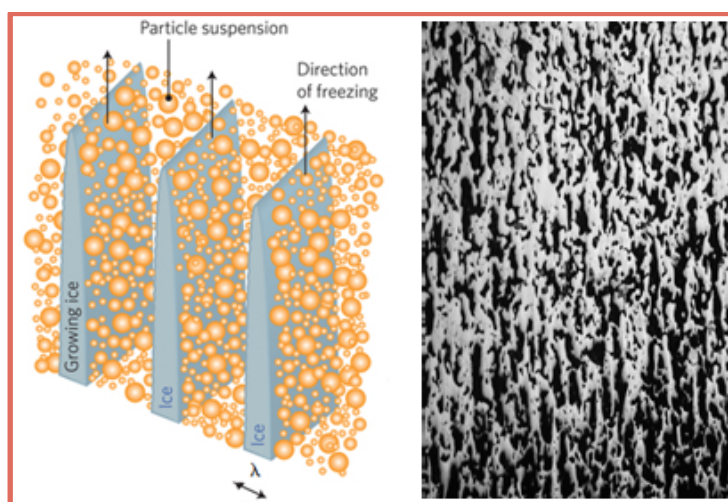


Figura 1.35. Modelo de formación de dendritas y compactación de partículas durante el moldeo por congelación dirigida (197) y micrografía de Ti poroso obtenido por este proceso, donde se observa la direccionalidad de los poros generados (83).

Electrodeposición metálica en sustrato polimérico

La técnica de electrodeposición parte de iones metálicos en una solución electrolítica, (198), que se va depositando sobre un sustrato de espuma polimérica con celdas abiertas, el cual será eliminado posteriormente. La técnica requiere de la conductividad eléctrica de la espuma de polímero inicial lo cual puede conseguirse por recubrimiento del sustrato, con una capa conductora delgada por pulverización catódica (199), (200). Después del proceso de electro-deposición, el polímero se puede extraer por tratamiento térmico. El esquema del proceso está representado en la Figura 1.36. La técnica está ampliamente desarrollada en Ni, Ni-Cr y Cu. Destacan las espumas de Ni-Cr bajo el nombre de *Retimet* (Dunlop, England) (201), *Celmet* (Sumitomo Electric, Japón) (202) y *Recemat* (SEAC, Países Bajos) (203), en hojas con espesores comprendidos entre 2 y 20 mm y con densidades en el intervalo 0,4 a 0,65 g/cm³, para Ni o espumas Ni-Cr. Una variante de esta técnica es la electro-deposición en estado vapor (81), por ejemplo depositando Ni por descomposición de Ni (CO)₄.

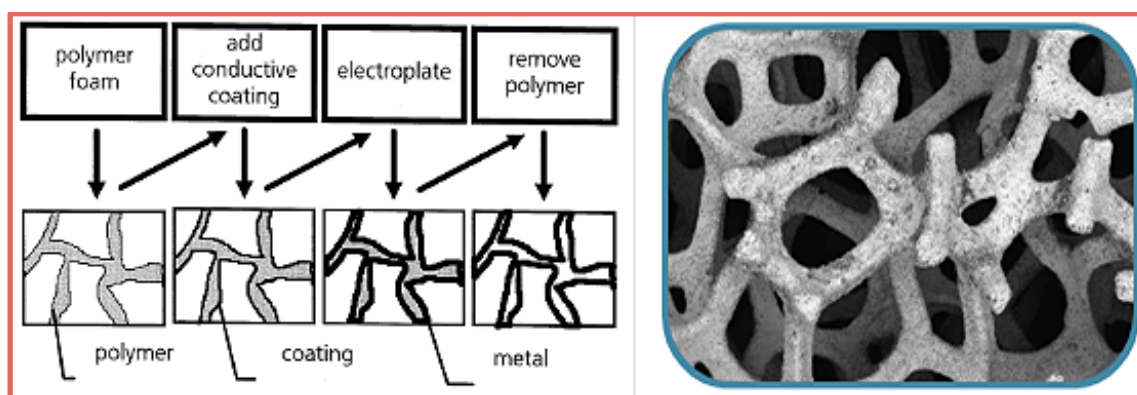


Figura 1.36. Esquema del proceso de electro-deposición sobre polímeros para generar espumas metálicas (80). Imagen espuma Recemat® (203).

1.9. APORTACIÓN DEL GRUPO APoRoSas de la US

En los apartados anteriores del presente Capítulo 1, se ha expuesto la problemática de salud que supone la sustitución del tejido óseo y la necesidad de obtener y fabricar materiales para la sustitución del mismo que tengan

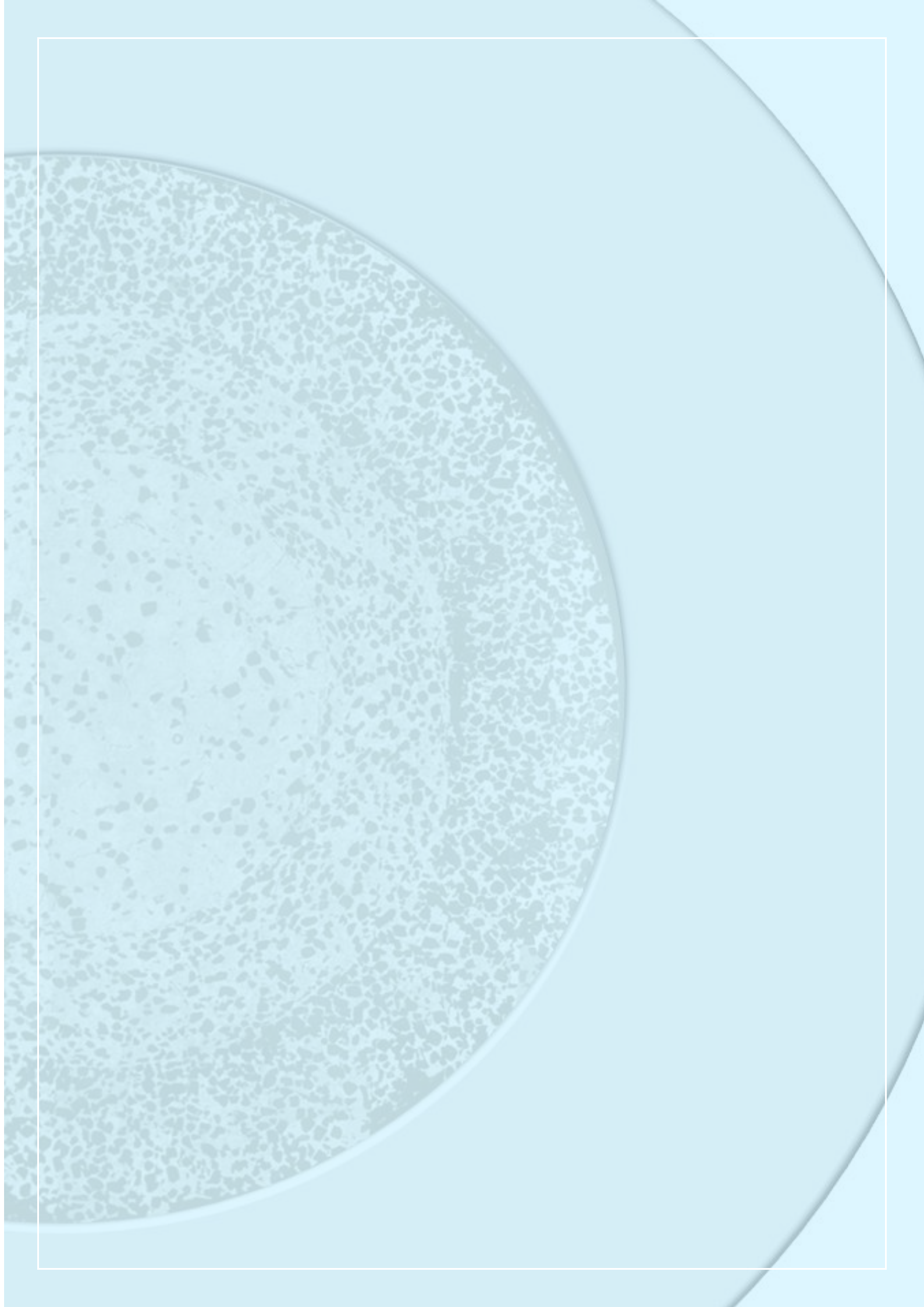
estructuras con porosidad variable, las bondades y limitaciones del Ti y sus aleaciones, así como los enormes esfuerzos para acometer este problema. En este apartado se expondrán los avances del grupo APorosAs de la Universidad de Sevilla y los siguientes retos planteados.

El grupo APorosAs del Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Sevilla, viene desarrollando desde el año 2007 una línea de investigación aplicada, titulada “Obtención y caracterización de materiales porosos para aplicaciones biomédicas”, bajo la financiación del proyecto nacionales del Ministerio DPI2003-01213, MAT2007-61643 y MAT2010-20855, así como dos en los de excelencia de carácter autonómico (P08-TEP-03537 y P12-TEP-1401), que han hecho posible consolidar los siguientes avances:

1. Establecimiento de las limitaciones de la PM convencional para obtener titanio poroso para aplicaciones biomédicas: efecto de la temperatura (1000-1300 °C) y la presión de compactación (0-300 MPa). Limitaciones del loose sintering.
2. Implementación la técnica de espaciadores para obtener muestras homogéneas: variando el tipo de espaciador (sal, bicarbonato de amonio y PVA), el % de éste (30-70%) y su tamaño (50-750 μm), la presión de compactación (200-800 MPa), el proceso de eliminación del espaciador y la temperatura de sinterización (1000-1250°C) durante 2h.
3. Caracterización detallada de la microestructura (método de Arquímedes, análisis de imágenes y microtomografía) y las propiedades mecánicas [micromecánica (microindentación instrumentada) y macromecánica (compresión y ultrasonidos), así como modelización por MEF, de los compactos porosos obtenidos (homogéneos), haciendo énfasis en su relación con las variables que controlan los procesos de fabricación usados y con las aplicaciones como sustitutos de tejidos óseos.
4. Realización de ensayos biológicos (citotoxicidad y adhesión de osteoblastos).
5. Resultados incipientes realizados (modificación superficial), mediante ensayos preliminares de síntesis por irradiación dirigida, así como de

recubrimientos e infiltración de biopolímero y/o vidrio bioactivo (usando la electroforesis).

Con estos avances y la problemática descrita en este Capítulo 1 desde el grupo se plantean los siguientes trabajos a abordar: **diseñar, fabricar y caracterizar compactos de Ti c.p. con porosidad gradiente**, destinado ser material candidato para la sustitución del tejido óseo. Así pues tendrá que cumplir con las condiciones necesarias para mejorar su equilibrio biofuncional, es decir: **1)** módulo de Young cercano al tejido óseo; **2)** resistencia suficiente para cumplir su función biomecánica y **3)** porosidad adecuada en cantidad y morfología que facilite la osteointegración. En este contexto se han desarrollado los trabajos de la Tesis Doctoral de D^a Paloma Trueba Muñoz, cuyos objetivos se describen en el Capítulo 2.



CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

La introducción descrita en el capítulo anterior, recoge el problema de los trastornos musculo-esqueléticos y la necesidad de utilizar implantes que sustituyan total o parcialmente un tejido óseo de estructura altamente jerarquizada. Se ha abordado además, las prácticas clínicas y los biomateriales empleados, así como la idoneidad particular de emplear titanio poroso para solventar el apantallamiento de tensiones, las técnicas comunes y en desarrollo para obtener materiales metálicos porosos. En este marco de ideas se han planteado los objetivos de la Tesis Doctoral de D^a Paloma Trueba Muñoz. A continuación, en este capítulo se expone el objetivo general y los hitos secundarios de la misma.

2.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la presente tesis es **diseñar, fabricar y caracterizar cilindros de Ti c.p. con porosidad gradiente** (radial y longitudinal), siempre garantizando el **equilibrio biomecánico y biofuncional** del tejido óseo cortical que pretende sustituir. En este contexto, se persigue:

- 1) Solventar el apantallamiento de tensiones sin comprometer la resistencia mecánica del implante.
- 2) Facilitar el crecimiento del hueso hacia el interior del implante y/o la infiltración de los mismos con otros materiales que mejoren la oseointegración del titanio.

La consecución del objetivo general depende del éxito de hitos parciales, enmarcados en el control de la porosidad, la implementación de las rutas de

fabricación y los protocolos de caracterización microestructural y mecánica de los compactos con porosidad gradiente. A continuación, se resumen los objetivos parciales (ver figura 2.1).

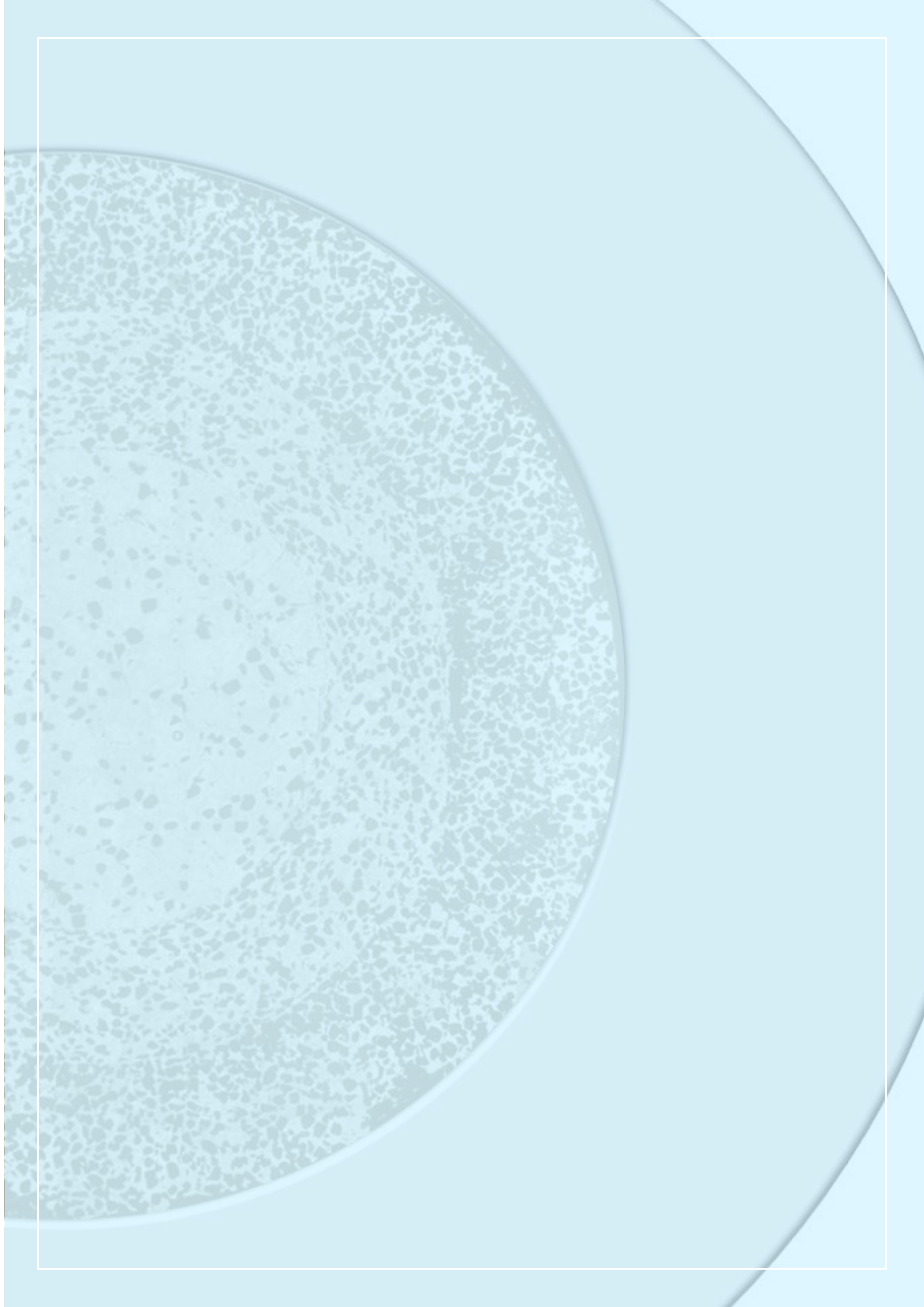
2.2. OBJETIVOS PARCIALES

Como objetivos parciales de la presente Tesis Doctoral se establecen los siguientes:

1. Realizar diseños apropiados de la porosidad gradiente, considerando el contenido, grado de interconexión, tamaño, morfología y distribución.
2. Optimizar los parámetros de las dos rutas de procesamiento usadas, pulvimetalurgia convencional y técnica de espaciadores: presiones de compactación, protocolos de eliminación del lubricante y/o espaciadores, así como las condiciones de sinterización (temperatura, tiempo y tipo de atmósfera).
3. Diseñar, fabricar e implementar un dispositivo novedoso de compactación que permita fabricar cilindros con un gradiente radial de porosidad y una integridad estructural en verde satisfactoria.
4. Establecer e implementar protocolos efectivos de caracterización física, microestructural y mecánica (macro y micro).



Figura 2.1. Esquema del objetivo general y los hitos asociados (imágenes extraídas de (204), (205), (206)).



CAPÍTULO 3: RESUMEN DE RESULTADOS

El primer capítulo abordó la necesidad de nuevos implantes que sustituyan total o parcialmente el tejido óseo, las prácticas clínicas y biomateriales empleados, la idoneidad de emplear titanio poroso para mejorar el equilibrio biofuncional de las prótesis actuales y las diferentes técnicas existentes para fabricar metales con porosidad controlada. En este contexto se definió, en el segundo capítulo, el objetivo general de la presente Tesis Doctoral: diseñar, fabricar y caracterizar muestras de Ti c.p. con porosidad gradiente longitudinal (o radial), mediante dos rutas de procesamiento en ambos casos (técnicas de pulvimetalurgia a bajas presiones y técnicas de espaciadores). El trabajo que aquí se expone es la continuación del realizado por S. Lascano (207), que desarrolló la fabricación de cilindros de titanio con porosidad homogénea mediante técnicas de tecnología de polvo convencional, *loose sintering* y empleo de espaciadores. Los nuevos trabajos experimentales de la tesis doctoral presentada, que han permitido la consecución de sus objetivos y resultados, han sido objeto de seis publicaciones y una solicitud de patente en trámite, que acompañan a este trabajo de Tesis Doctoral en la modalidad “*por compendio*”. En este tercer capítulo se abordará un resumen global de todos los resultados obtenidos. Los mismos se presentan ordenados de la siguiente manera:

1. Gradiente longitudinal de porosidad:

- a) *por ruta PM a varias presiones y loose sintering*
- b) *por ruta PM y espaciadores con la misma presión de compactación*

2. Nuevo dispositivo para la obtención de gradiente radial de porosidad: diseño, fabricación e implementación del mismo.

- a) por ruta PM a varias presiones de compactación
- b) por ruta PM y espaciadores con la misma presión de compactación

La Figura 3.1 describe las rutas y diseños que han dado lugar a los resultados que son expuestos en los sucesivos apartados.

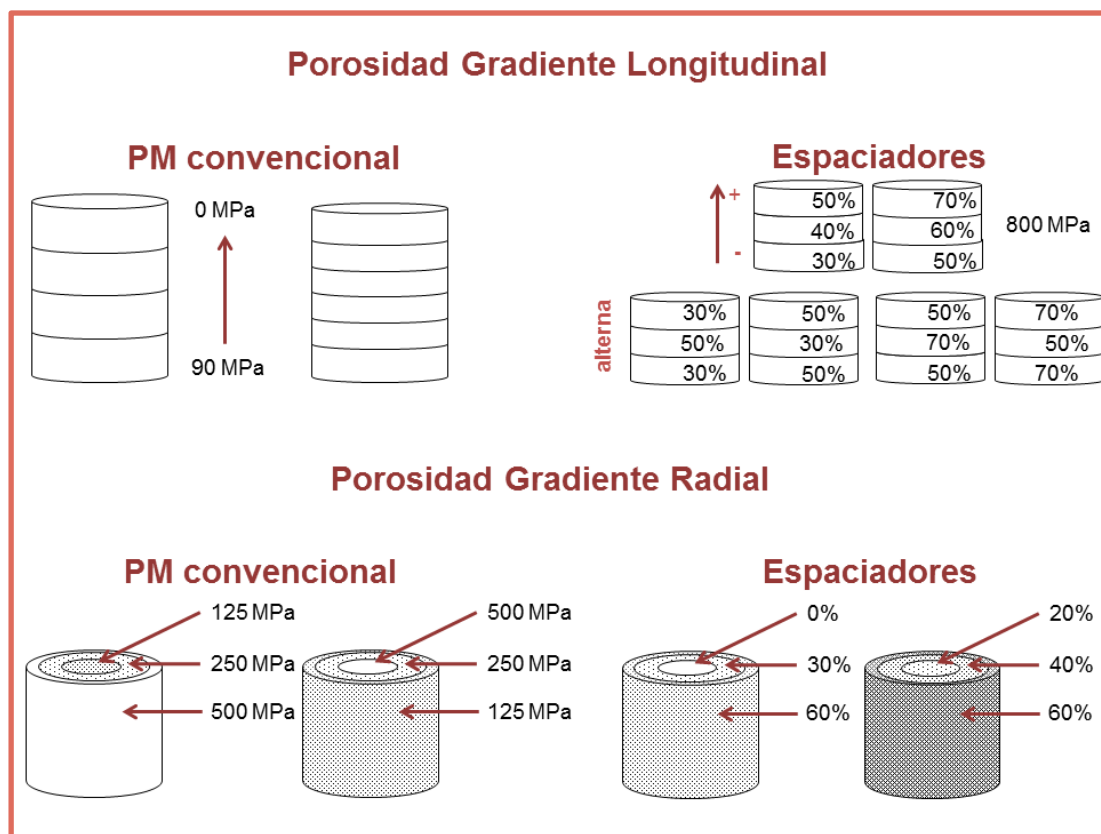


Figura 3.1. Resumen de todas las rutas y diseños de gradiente longitudinal y radial desarrollados.

En cada ruta y diseño se realizó la caracterización de las muestras fabricadas empleando:

1. **Método de Arquímedes:** desarrollado en la norma ASTM C373-14 (2014), permitió la evaluación de los parámetros densidad, porosidad total y porosidad interconectada (209).
2. **Análisis de imagen:** se utilizó un microscopio óptico Nikon Epiphot, el cual está equipado con una cámara Jenoptik Prog Res C3 y el software específico para análisis de imagen Image Pro Plus. Permitió obtener micrografías 50X, 200X y visualizar la distribución de los poros en la

matriz de material, así como evaluar la calidad de las intercaras. Asimismo, se midieron los parámetros morfológicos de la porosidad más importantes: porosidad total en cada capa ($P\%$), diámetro medio equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f) y distancia media entre los poros (λ).

3. **Técnica de ultrasonidos:** se midió el módulo de Young dinámico (E_d) con un instrumento Krautkramer USM 35. Para ello, se obtuvieron las velocidades de propagación de ondas longitudinales (con una sonda Panametric S-NDT de 4 MHz) y transversales (con una sonda S-V153 Panametric de 1 MHz/0,5), y se calculó el módulo de Young dinámico (E_d) mediante el empleo de una fórmula ya establecida (208).
4. **Ensayo de compresión uniaxial:** desarrollado en la norma ASTM E9-09, e ISO 13314:2011 (E), permitió la evaluación del límite elástico (σ_y) y el módulo de Young (E) (210). Se utilizó una máquina electromecánica universal Instron y se fijó en las probetas cilíndricas la relación altura / diámetro = 0,8 y la velocidad de deformación fue de $0,005 \text{ min}^{-1}$. Los resultados obtenidos del módulo de Young de las curvas tensión-deformación fueron corregidos con la rigidez de la máquina (87,9 kN/mm).

La información detallada sobre el procedimiento experimental y los equipos utilizados, puede consultarse en los trabajos publicados por la doctoranda que se reseñan a continuación y están anexados al presente trabajo:

1. *Designing, processing and characterization of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions.* Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, I. Montealegre, J.A. Rodríguez-Ortiz. *Materials & Design*, 63 (2014), 316–324.
2. *Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique.* J.J. Pavón, P. Trueba, J.A. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres. *Journal of Materials Science*, 50 (18) (2015), 6103-6112.

3. *Titanium for Biomedical Application with Radial Graded Porosity: Development of a Novel Compaction Device.*

Y. Torres, P. Trueba, J.J. Pavón, J.A. Rodríguez-Ortiz. IEEE, 345 E 47TH ST, New York, NY 10017 USA, PAHCE-2013. *VIII Pan-American Health Care Exchanges Conference* (WOS: 000328694600135) 349 EA (2013).

4. *Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants.* Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, E. Chicardi, P. Kamm, F. García-Moreno, J.A. Rodríguez-Ortiz. *Materials & Design*, 110 (2016), 179-187.

5. *Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso. Patente de invención P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, Ministerio de Industria Energía y Turismo. Solicitante: Universidad de Sevilla; (14/03/2016). Autores: J.A. Rodríguez-Ortiz, P. Trueba, Y. Torres, J.J. Pavón.*

3.1. GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD,

3.1.a. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

La pulvimetalurgia convencional a varias presiones y *loose-sintering* (ausencia de presión) ha sido la primera ruta de estudio de este trabajo para conseguir muestras de Ti c.p. con porosidad gradiente longitudinal, véase Figura 3.2. Se optimizaron los diseños y el protocolo de ejecución (número de secciones, presión de compactación y temperatura de sinterización, etc.), se analizaron propiedades microestructurales (método de Arquímedes y análisis de imagen) y también propiedades mecánicas (ensayo de compresión y módulo de Young dinámico por técnicas de ultrasonido). Los resultados se exponen en los siguientes apartados.

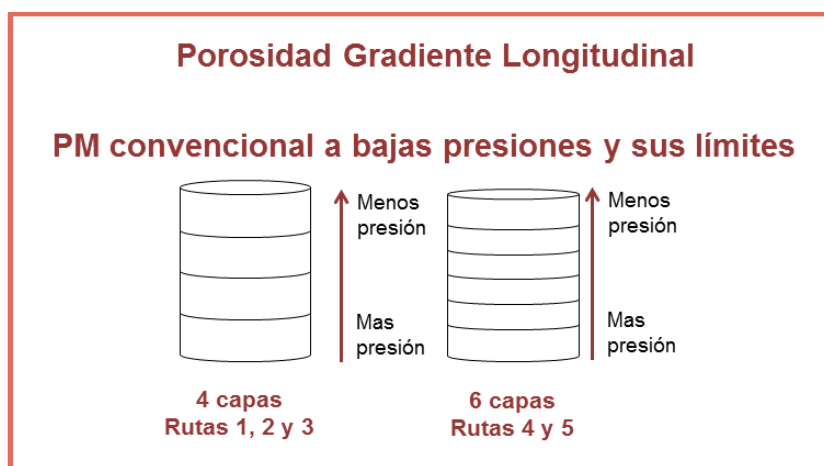


Figura 3.2. Resumen de las rutas y diseños de gradiente longitudinal desarrollados mediante PM convencional a varias presiones de compactación y *loose-sintering*.

3.1.a.1. Optimización de Diseños y del Proceso de Fabricación

Los primeros resultados obtenidos provienen de la inspección visual de las muestras fabricadas con gradiente longitudinal, en función de la integridad estructural y calidad de la unión entre las diferentes capas. Las condiciones de fabricación iniciales correspondieron a la denominada ruta 1 y las sucesivas mejoras dieron lugar a las rutas 2, 3, 4 y 5. A continuación, se describen los resultados del proceso de optimización a través de cada ruta, y están recogidos en la Tabla 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Condiciones de procesamiento para diseños de gradiente longitudinal de 4 capas (rutas 1, 2 y 3). E_d es módulo de Young dinámico. LS: *Loose Sintering*, LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*.

Capa	Porosidad Diseñada	Condiciones de Procesado			Resultados	
		Masa (g)	Presión (MPa)	Tª sinterización (°C)	Porosidad (%)	E_d (GPa)
4	Muy Alta	0,50	LSSV	1000	45,0	25
3	Alta	0,50	LS		44,6	27
2	Media	0,73	147,0		19,8	70
1	Muy Baja	0,92	211,5		15,6	80

Ruta 1

El aspecto visual de las muestras fabricadas por la ruta 1 se observa en la Figura 3.3. En primer lugar, se detectó la presencia de cera entre las capas 1 y 2 de las muestras en verde (Figura 3.3.a). También se aprecia la falta de integridad estructural (Figura 3.3.b) y una grieta entre las capas 1 y 2 en la muestra sinterizada (Figura 3.3.c).

Ruta 2

Las condiciones de procesamiento descritas en la Tabla 3.1 se mantuvieron, pero se eliminó la lubricación con cera de la pared de la matriz de compactación, lubricándose únicamente el punzón. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 3.3.d, 3.3.e y 3.3.f. Se aprecia la eliminación total de la presencia de cera en las intercaras de las muestras en verde. Sin embargo, se continuó observando una evidente falta de integridad estructural en las capas prensadas (1 y 2).

Ruta 3

Para prevenir micromovimientos entre las capas por efecto de la contracción durante el sinterizado se introdujeron dos modificaciones en las condiciones del ciclo térmico de sinterizado respecto a la ruta 2:

1. La velocidad de calentamiento se disminuyó a 15 °C/min y 5 °C/min en lugar de 20 °C/min y 10 °C/min, respectivamente.
2. Se consideró un tiempo de permanencia de treinta minutos a 400 °C y 80 °C.

Por ello, se obtuvo un avance en la adherencia de las capas 3 y 4 (LS y LSSV), siendo susceptible de otras mejoras, como se observa en la Figura 3.3.h.

Ruta 4

Partiendo de las condiciones de procesado de la ruta 3, y para conseguir mejoras en la transición de las capas, se decidió actuar sobre el diseño del gradiente aumentando el número de capas y disminuyendo así la diferencia de presiones de compactación entre ellas y, previsiblemente, las diferencias en la expansión durante la expulsión de las muestras tras el prensado y de contracción durante el sinterizado. En este sentido, se aumentaron de 4 a 6 capas, por lo que se añadieron dos nuevas presiones de compactación intermedias (Tabla 3.2, ruta 4). Las mejoras debidas a la aplicación de esta nueva ruta se muestran en las Figuras 3.4.j, 3.4.k y 3.4.l. Se observa una mejor integridad estructural general y en las intercaras, tanto de las muestras en verde (Figura 3.4.j) como de las muestras sinterizadas (Figuras de 3.4.k a 3.4.l).

Ruta 5

En la ruta 5 se mantuvieron todas las mejoras del proceso implementadas en las rutas anteriores y, además, en busca de mejorar la calidad final de las intercaras, se aumentó la temperatura de sinterización de 1000 °C a 1100 °C. Este aumento de temperatura llevó consigo el uso de menores presiones de compactación para lograr porosidades similares a las obtenidas en la ruta 4 en cada capa. Las condiciones de procesado se recogen en la Tabla 3.2, ruta 5. Además de todas las mejoras de integridad estructural observadas desde la ruta 2 a la ruta 4, en la ruta 5 se logró que las intercaras fueran significativamente de mayor calidad, como se observa en las Figuras 3.4.m, 3.4.n y 3.4.o.

Condiciones de fabricación		Resultados		
		Verde	Sinterizado	Sección
Ruta 1 <ul style="list-style-type: none">• 4 capas• Punzón y matriz lubricadas• Sinterización 2h a 1000°C, subiendo la temperatura a razón de 20°C/min. hasta 800°C y a 10°C/min. hasta 1000°C	 a)	 b)	 c)	
	 d)	 e)	 f)	
	 g)	 h)	 i)	
Ruta 2 <ul style="list-style-type: none">• 4 capas• Punzón lubricado• Sinterización 2h a 1000°C, subiendo la temperatura a razón de 20°C/min. hasta 800°C y a 10°C/min. hasta 1000°C				
Ruta 3 <ul style="list-style-type: none">• 4 capas• Punzón lubricado• Sinterización 2h a 1000°C, subiendo la temperatura a razón de 15°C/min. hasta 800°C y a 5°C/min. hasta 1000°C				

Integridad y Calidad de la intercara, valorada entre 1 y 5 (peor y mejor respectivamente)

Integridad y Calidad de la intercara, valorada entre 1 y 5 (peor y mejor respectivamente)

Figura 3.3. Condiciones de compactación, sinterización y resultados de las rutas 1, 2 y 3. Valoración cualitativa de la muestra obtenida en cada caso





Condiciones de fabricación		Resultados		
		Verde	Sinterizado	Sección
Ruta 4 <ul style="list-style-type: none"> • 6 capas • Punzón lubricado • Sinterización 2h a 1000°C, subiendo la temperatura a razón de 15°C/min. hasta 800°C y a 5°C/min. hasta 1000°C 	j)		k)	
		5	4	l)
Ruta 5 <ul style="list-style-type: none"> • 6 capas • Punzón lubricado • Sinterización 2h a 1000°C, subiendo la temperatura a razón de 15°C/min. hasta 800°C y a 5°C/min. hasta 1100°C 	m)		n)	
		5	5	o)
		Integridad y Calidad de la intercara, valorada entre 1 y 5 (peor y mejor respectivamente)		

Figura 3.4. Condiciones de prensado y sinterizado, y resultados de las rutas 4 y 5. Valoración cualitativa de las muestras obtenidas en cada caso.

Tabla 3.2. Condiciones de procesamiento para diseños con gradiente longitudinal de 6 capas (rutas 4 y 5). LS: *Loose Sintering*, LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*.

Capa	Porosidad Diseñada	Ruta 4			Ruta 5		
		Condiciones de Procesado		Resultado	Condiciones de Procesado		Resultado
		Presión (MPa)	T ^a sinterización (°C)	Porosidad (%)	Presión (MPa)	T ^a sinterización (°C)	Porosidad (%)
6	Muy Alta	LSSV	1000	45,0	LSSV	1100	43,0
5	Alta	LS		44,6	LS		41,0
4	Media	73,5		32,2	19,3		31,4
3	Media-baja	147,4		19,8	38,5		21,8
2	Baja	179,0		17,7	64,1		16,7
1	Muy Baja	211,5		15,6	89,7		11,5

3.1.a.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

Las muestras fabricadas se caracterizaron con el fin de hacer una comparación detallada de las diferencias significativas entre las rutas 4 y 5. Se estudió la porosidad obtenida, su distribución y los parámetros morfológicos de los poros en cada diseño. Para ello, se empleó el método de Arquímedes y técnicas de análisis de imagen de microscopía óptica. Los resultados son expuestos a continuación.

Método de Arquímedes y análisis de imagen

De las muestras fabricadas por la ruta 4, destacan los siguientes resultados:

1. La porosidad total, como muestra la Figura 3.5.a, fue razonablemente cercana a la teórica (30,1% frente a 30,5%). Esta última, se estimó a partir de la porosidad esperada en cada capa de acuerdo con los resultados previos en muestras de porosidad homogénea (123), (141) y (43) y utilizando una regla convencional de mezcla (Tabla 3.2).

2. En las muestras fabricadas se apreció a lo largo de su longitud, una porosidad variable con tendencia gradual creciente. Además se realizó una comparación de valores de porosidad por capas y se observó una coincidencia casi perfecta con la porosidad teórica (Figura 3.5.b, Tabla 3.2, ruta 4).
3. Las micrografías obtenidas a lo largo de las secciones longitudinales, confirmaron la existencia de una porosidad gradiente longitudinal pero también una clara falta de unión en las intercaras en la ruta 4, como se observa en la Figura 3.6.

De las muestras fabricadas por la ruta 5, destacan los siguientes resultados:

1. Las medidas de porosidad total de las muestras fabricadas por la ruta 5 fueron también muy cercanas a las teóricas (24,9% frente a 26,0% como se observa en la Figura 3.5.b). Sin embargo, la diferencia entre estos valores es mayor que en la ruta 4.

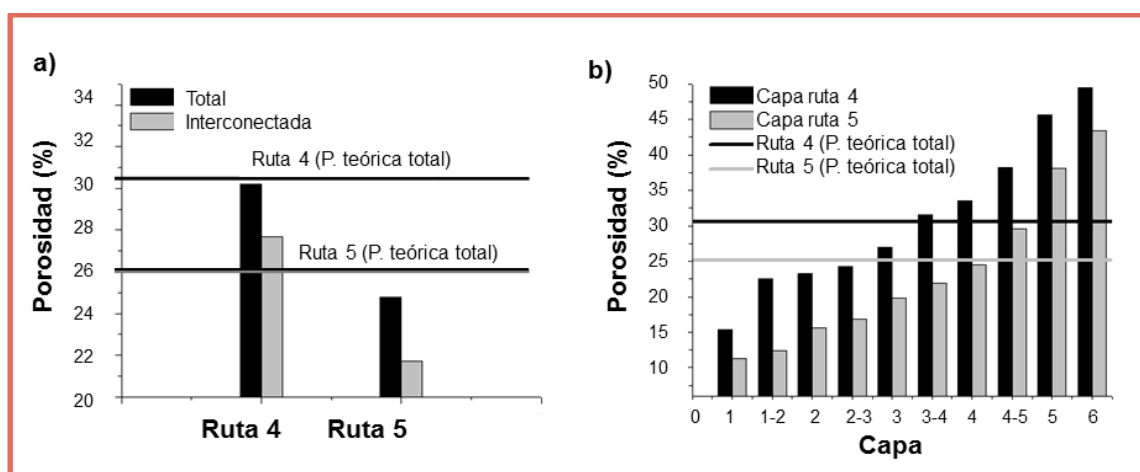


Figura 3.5: a) Resultados de la porosidad total e interconectada medida por el método de Arquímedes en las muestras fabricadas por las rutas 4 y 5. b) Resultados de la porosidad total medida por análisis de imagen en las muestras fabricadas por las rutas 4 y 5.

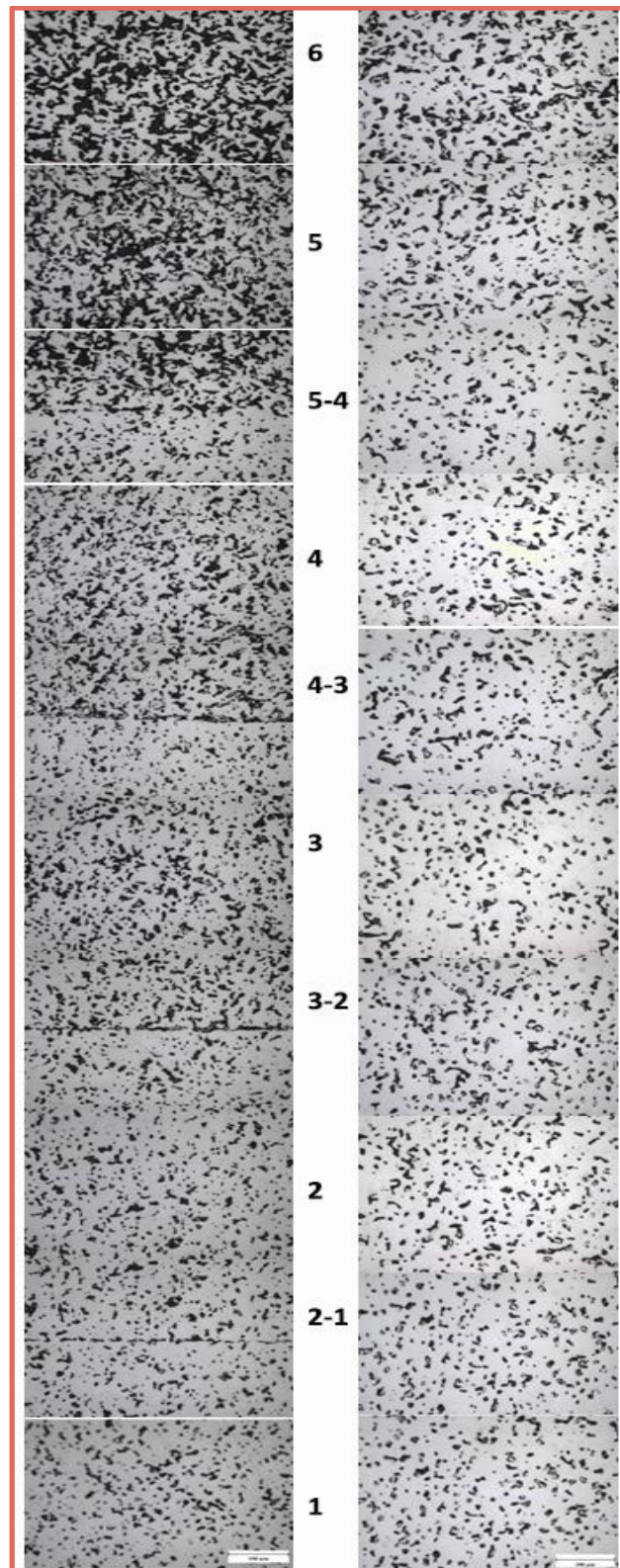


Figura 3.6. Micrografías (200X) de las muestras fabricadas por ruta 4 (izquierda) y ruta 5 (derecha), donde se observa el gradiente longitudinal obtenido en cada caso.

2. En la Figura 3.6, ruta 5, las micrografías obtenidas a lo largo de las secciones longitudinales, confirman la existencia de una porosidad gradiente longitudinal y en este caso una perfecta unión en las intercaras.

En ambas rutas 4 y 5, se realizó un estudio de la porosidad en los siguientes parámetros: diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia media entre poros (λ) y contigüidad del poro (C_p). Estos son expuestos en la Figura 3.7.

El parámetro diámetro equivalente, D_{eq} , en ambas rutas, aumentó a medida que disminuía la presión de compactación empleada a lo largo de las capas de la muestra cilíndrica (ver Figura 3.7.a). Se observó también que este parámetro alcanzó valores similares, en ambas rutas 4 y 5, en aquellas capas donde se emplearon mayores valores de presión de compactación (capas 1 a 4), mientras que en las capas de presiones de compactación más bajas (LS y LSWV), este parámetro tuvo valores con mayores diferencias y eran claramente inferiores en la ruta 5.

Respecto al parámetro factor de forma, F_f , éste alcanzó valores más altos en la ruta 4 mostrando una variación gradual decreciente conforme aumentaba la presión de compactación utilizada y los valores en la ruta 5, sin embargo, fueron muy similares entre sí (ver Figura 3.7.b). En ambas rutas, hubo una clara disminución del factor de forma de los poros, en las capas de baja presión (LS y LSSV) que eran además las de más porosidad.

Los valores de distancia media entre poros, λ , fueron mayores en las muestras de la ruta 5 en todas las capas, salvo en las dos últimas (LS y LSSV) donde se invirtió la tendencia (ver Figura 3.7.c). En el caso de la ruta 4, los valores de λ , presentaron variaciones más pequeñas que en la ruta 5. En ambas rutas de procesado, λ aumentó con la presión de compactación siendo mucho más evidente en la ruta 5.

El factor de contigüidad del poro, C_p , mostró una tendencia general en ambas rutas, a aumentar conforme disminuye la presión de compactación empleada (ver Figura 3.7.d). Los valores obtenidos de este factor son muy

superiores en la ruta 4 que en la ruta 5, tanto en valor promedio como por capas e intercaras.

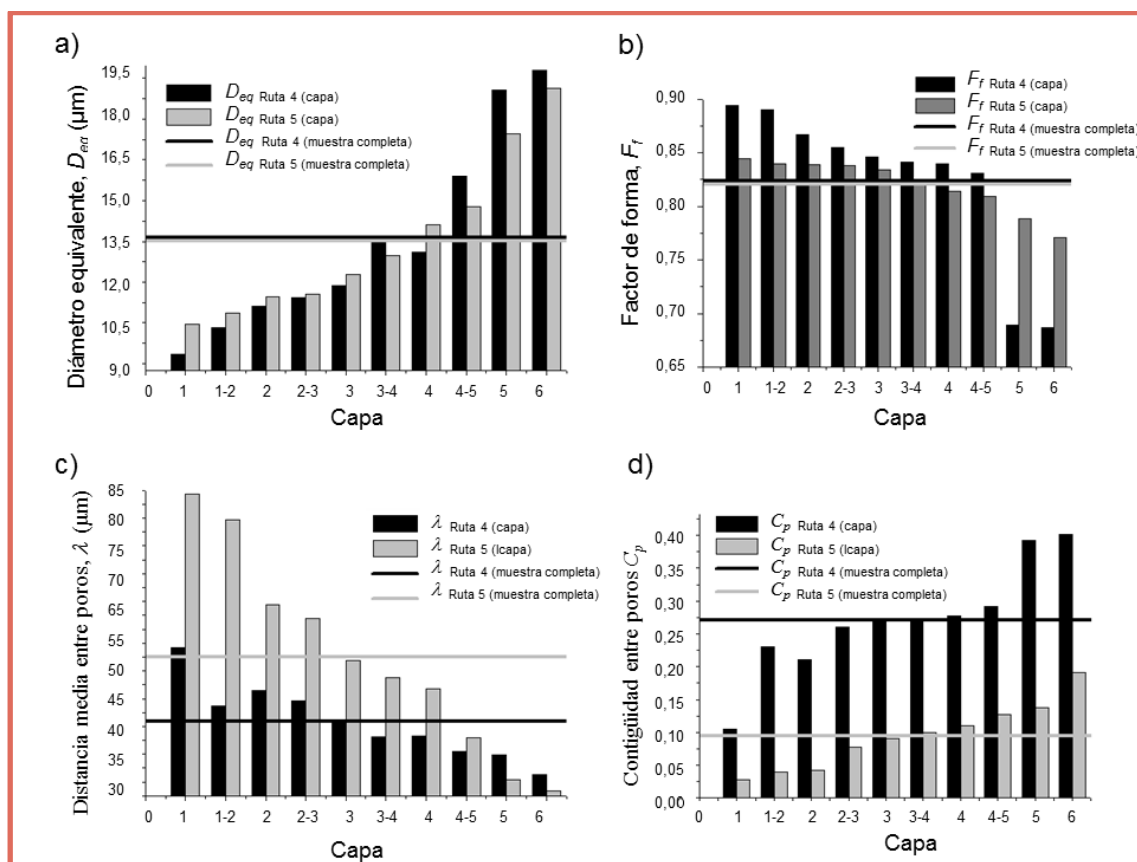


Figura 3.7. Resultados de los parámetros morfológicos de la porosidad en rutas 4 y 5: diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia entre poros (λ) y contigüidad del poro (C_p).

3.1.A.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayo de compresión

La Figura 3.8 muestra la curva de tensión-deformación obtenida del ensayo de compresión correspondiente a las muestras procesadas por la ruta 4 (sinterizadas a 1000 °C) y la ruta 5 (sinterizadas a 1100 °C). El comportamiento de los cilindros con gradiente longitudinal de porosidad se comparó con las curva de referencia de cilindros de LSSV sinterizados a la misma temperatura. La curva correspondiente a la ruta 4 muestra un crecimiento inicial no continuo, típica de sólidos altamente porosos. Como consecuencia el límite elástico fue muy bajo. Por el contrario, las curvas de la ruta 5 mostraron una mejor

respuesta mecánica y un crecimiento de la curva claramente continuo. En este caso, el límite elástico fue claramente superior a las muestras de la ruta 4. Los valores están recogidos en las Tabla 3.3.

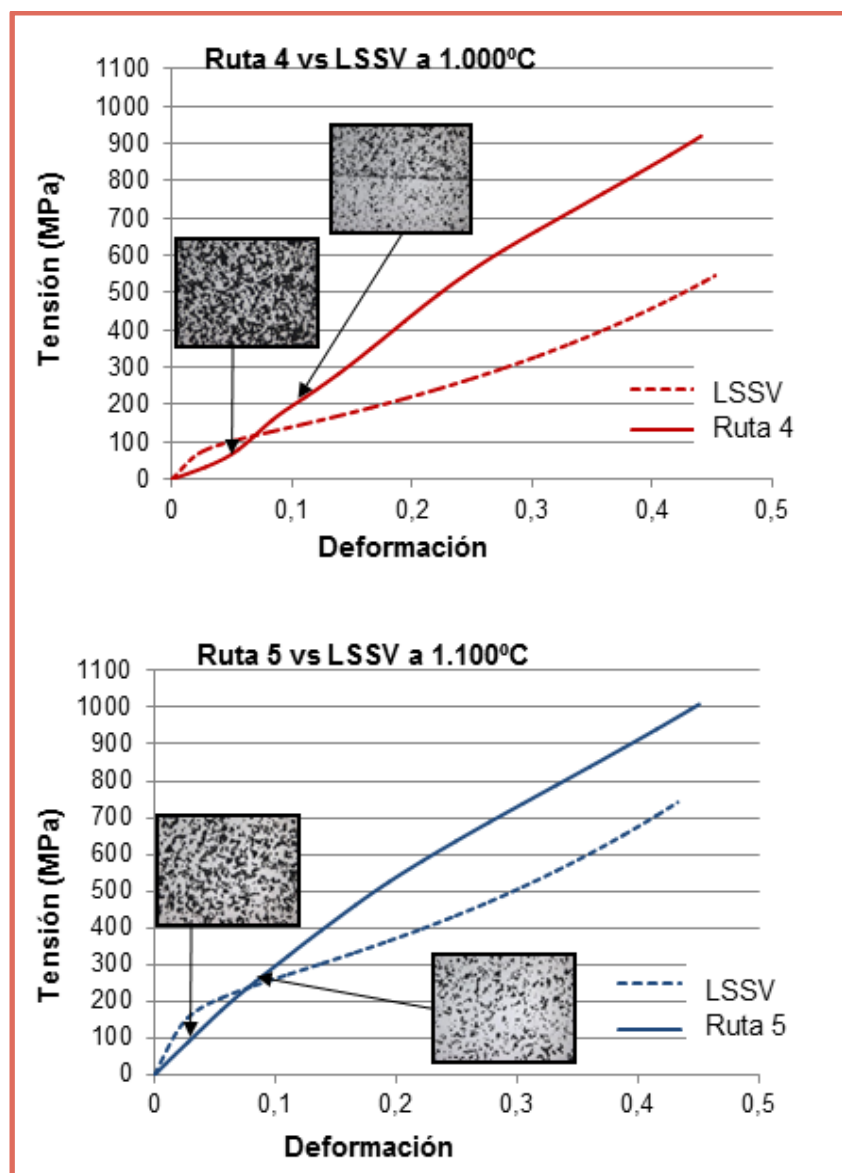


Figura 3.8. Curvas tensión-deformación obtenidas del ensayo de compresión. Imagen superior muestras de ruta 4 y probeta monolítica LSSV sinterizada a 1000 °C. Imagen inferior muestras de ruta 5 y probeta monolítica LSSV sinterizada a 1100 °C (LSSV: *Loose Sintering Sin Vibrar*).

Tabla 3.3. Módulo de Young E_c (GPa) y límite elástico σ_y (MPa) obtenidos en el ensayo de compresión por las rutas 4 y 5, y de los monolíticos LSSV de referencia (1000 °C y 1100 °C).

Muestras	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
Ruta 4	4	75
Ruta 5	10	165
LSSV monolítica sinterizada a 1000 °C	10	67
LSSV monolítica sinterizada a 1100 °C	25	125

Técnicas de Ultrasonidos

Con la finalidad de obtener mediciones más fiables, se realizó la medida del módulo de Young mediante el uso de la técnica de ultrasonido, como quedó demostrado por Torres et al. (123), (108) y (211). Estas mediciones, cuyos resultados se observan en la Figura 3.9, confirmaron que los dos tipos de muestras presentaban valores similares de módulo de Young, (E_d ruta 4 \approx 36 GPa y E_d ruta 5 \approx 38 GPa).

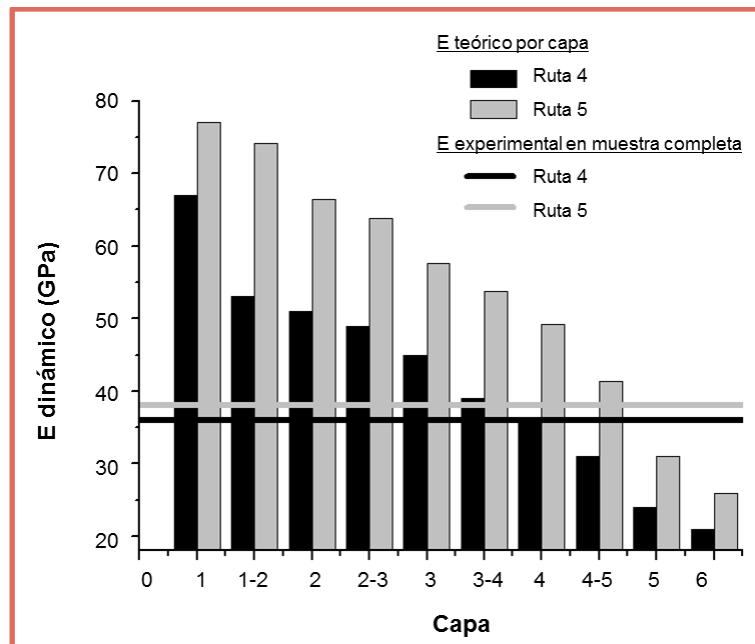


Figura 3.9. Módulo de Young experimental evaluado globalmente por técnicas de ultrasonidos frente a valores teóricos y en cada capa calculados con el modelo de Nielsen en ruta 4 y 5.

3.1.b. TÉCNICAS DE ESPACIADORES

El empleo de partículas espaciadoras de sal o NaCl, fue la segunda ruta de estudio abordada para conseguir muestras de Ti c.p. con porosidad gradiente longitudinal, véase Figura 3.10. El empleo de espaciadores permite variar (y aumentar) la porosidad en rangos mayores que la PM convencional.

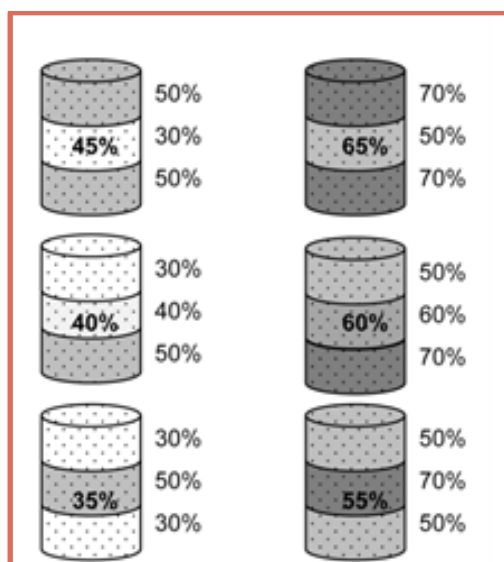


Figura 3.10. Resumen de los diseños de porosidad gradiente longitudinal por PM y espaciadores (NaCl) a 600 y 800 MPa, con 3 capas y diferentes contenidos de espaciador en %vol. La imagen muestra el contenido de NaCl por capa y el contenido global en la muestra

Se llevaron a cabo diversos diseños y el protocolo de ejecución (número de secciones, cantidad de espaciador en cada una de ellas, presión de compactación, forma adecuada de eliminación del espaciador y temperatura de sinterización), se analizaron propiedades microestructurales (método de Arquímedes y análisis de imagen) y también propiedades mecánicas (técnicas de ultrasonido y ensayo de compresión). Los diseños de gradiente longitudinal son los descritos en la Figura 3.10. Muestras cilíndricas fueron compactadas uniaxialmente, capa por capa a la misma presión de compactación, un conjunto a 600 MPa y otro a 800 MPa. La masa de cada capa fue calculada teniendo en cuenta las curvas de compresibilidad de las diferentes mezclas. La meta inicial era obtener capas con el mismo espesor, asegurando el requerimiento de que la muestra final tuviera una relación altura/diámetro de 0,8 como condición del

ensayo de compresión al que fueron sometidas. Las muestras fueron sinterizadas a 1250 °C durante 2h en alto vacío. Los resultados se exponen en los siguientes apartados.

3.1.b.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

Los primeros resultados se obtuvieron a partir de la cinética de eliminación de la sal en cada diseño y que están recogidos en la Figura 3.11. Se llevó a cabo un proceso iterativo de eliminación del espaciador de las muestras en verde. Los parámetros del proceso de eliminación de la sal se validaron y fijaron bajo los criterios específicos de reproducibilidad, eficacia de la eliminación de la sal e integridad de la muestra, siendo estos los siguientes: disolución en agua destilada, estática, a 45-55 °C de temperatura, renovación del agua cada 2 horas y control del proceso de disolución en ciclos de 4h, completando un total de 6 ciclos. En general, se observaron dos grupos de curvas de cinética de eliminación de la sal: uno correspondiente al conjunto de muestras de bajo contenido global (35%, 40% y 45%) de sal y otro correspondiente al conjunto de muestras de alto contenido global (55%, 60% y 65%), independientemente de la presión de compactación empleada (ver Figura 3.11.a y 11.b). No se observaron cambios en la cinética de disolución a las presiones evaluadas (600 y 800 MPa), pero sí dependiendo del contenido de espaciador: mayor proporción del espaciador implica mayor conectividad entre partículas de NaCl y más facilidad en la disolución de las mismas. Los resultados obtenidos muestran la fiabilidad adecuada del protocolo implementado, con independencia de que aumente o disminuya tanto la presión de compactación empleada como el contenido de espaciador.

La Figura 3.12 muestra el estado de los diseños fabricados durante las diferentes etapas (eliminación de sal, secas en verde y sinterizadas) mediante imágenes. En las fotografías correspondientes a la etapa de eliminación de la sal, se observan burbujas de aire que rodean los cilindros de Ti sumergidos en agua. La aparición de estas burbujas indicó que el NaCl se disolvía y esto permitía la salida del aire atrapado en los poros del interior de las muestras. Este efecto fue mayor para el diseño de mayor porosidad global (70/50/70),

como se aprecia en la imagen correspondiente. Una vez finalizada la etapa de eliminación de NaCl y posterior secado, se observó una buena integridad estructural de las muestras en verde, tal y como se aprecia en la Figura 3.12 para todos los diseños, lo que permitió continuar con la etapa de sinterización, en las condiciones establecidas. Tras la sinterización se obtuvieron cilindros de Ti porosos con gradiente longitudinal con buena integridad estructural como se aprecia en la Figura 3.12

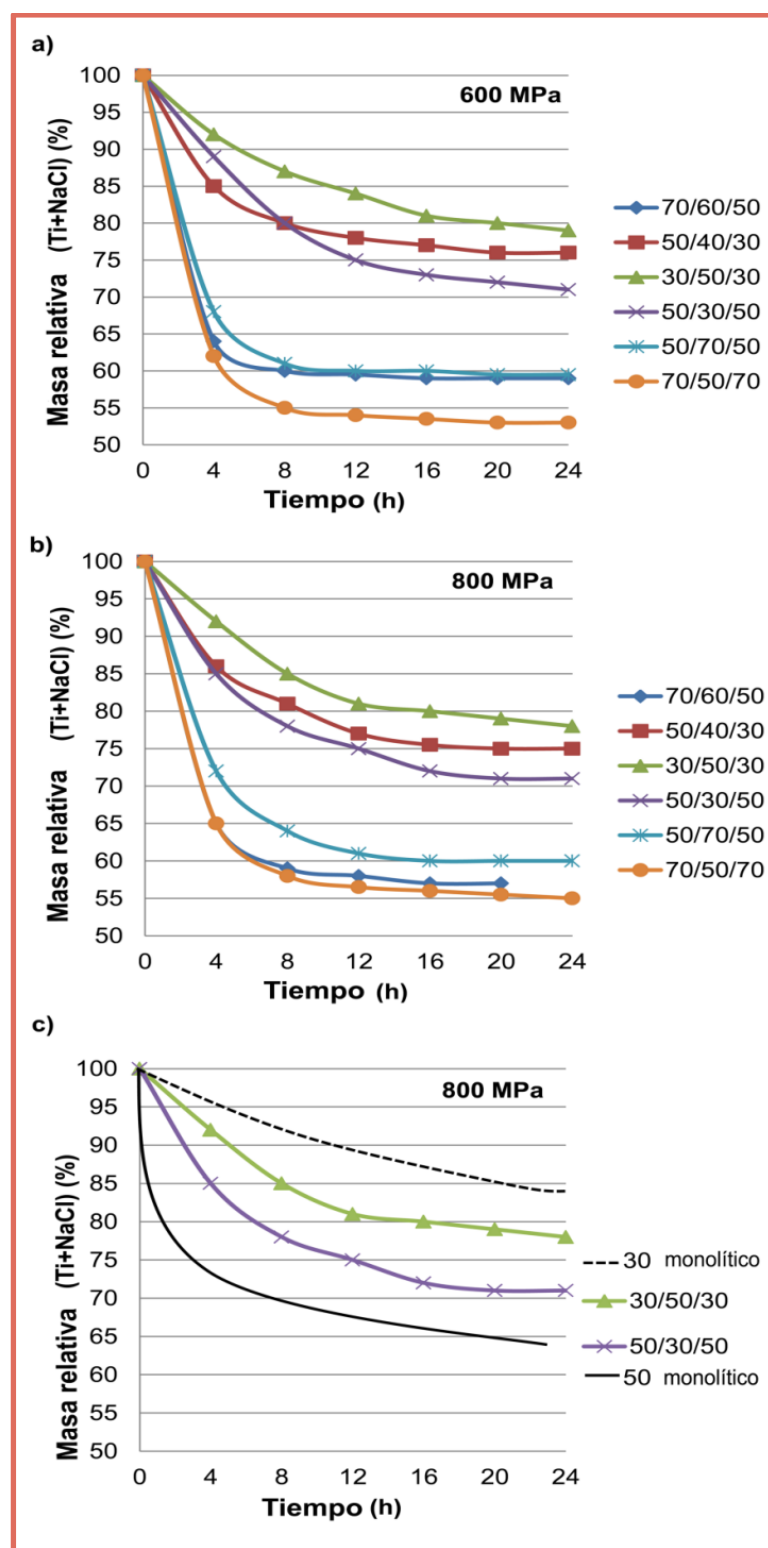


Figura. 3.11. Cinética de eliminación de NaCl en los diferentes diseños gradiente longitudinal, por PM y espaciadores a la misma presión de compactación: a) 600 MPa; b) 800 MPa; c) comparación de dos diseños gradiente frente a los correspondientes monolíticos a 800 MPa.



Figura 3.12. Fotografías tomadas durante la eliminación de NaCl de las muestras en verde, después del secado y después de la sinterización.

3.1.b.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

Las muestras fabricadas se caracterizaron con el fin de hacer una comparación detallada de las diferencias significativas. Se estudió la porosidad obtenida, su distribución y los parámetros morfológicos de los poros en cada diseño. Para ello, se empleó el método de Arquímedes y técnicas de análisis de imagen de microscopía óptica. Los resultados son expuestos a continuación.

Método de Arquímedes y Análisis de Imagen

La porosidad total e interconectada se evaluó en cada diseño con gradiente tras completar todo el proceso de obtención y una vez sinterizadas. Los resultados se recogen en la Figura 3.13 y la Tabla 3.4. Cabe señalar lo siguiente:

1. Se observó que en todos los diseños, las muestras fabricadas, tuvieron una porosidad total (y por supuesto interconectada) más baja que el respectivo contenido total de NaCl estimado de cada diseño.
2. Como era de esperar, las muestras de alto contenido en sal mostraron altos valores de porosidad total e interconectada.
3. Cabe destacar que la porosidad interconectada alcanza valores similares en todas las muestras de bajo contenido de sal (alrededor del 25% y 20%) y también en todas las muestras de alto contenido de sal (en torno al 55% y 45%). Además, se aprecia similitud entre los porcentajes de los dos tipos de porosidades entre sí (total e interconectada).

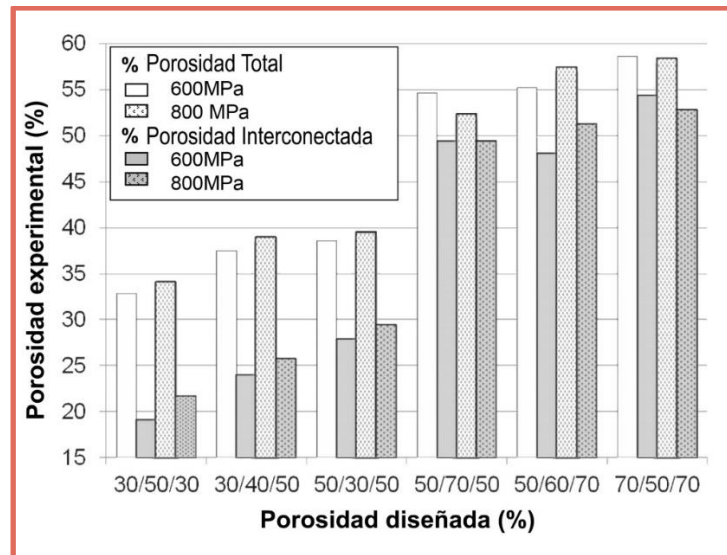


Figura 3.13. Porosidad total and interconectada obtenida tras la sinterización de los diseños fabricados por PM y espaciadores a la misma presión de compactación.

Tabla 3.4. Porosidad de las muestras de diseño gradiente longitudinal, por PM y espaciadores.

Diseños	Presión (MPa)	Porosidad (%) por Arquímedes		
		Estimada	Experimental	
		Total	Total	Interconectada
30/50/30	600	36,7 ± 1,5	32,8 ± 1,4	19,2 ± 1,3
	800		34,1 ± 1,5	21,6 ± 1,4
30/40/50	600	40,0 ± 1,7	37,5 ± 1,5	24,0 ± 1,3
	800		38,9 ± 1,4	25,8 ± 1,3
50/30/50	600	43,3 ± 1,9	38,6 ± 1,5	27,9 ± 1,4
	800		39,5 ± 1,6	29,5 ± 1,5
50/70/50	600	56,7 ± 2,0	54,7 ± 1,7	49,4 ± 1,6
	800		52,3 ± 1,6	49,4 ± 1,6
50/60/70	600	60,0 ± 2,3	55,2 ± 1,7	48,0 ± 1,8
	800		57,4 ± 1,9	51,2 ± 1,8
70/50/70	600	63,3 ± 2,5	58,6 ± 2,0	54,2 ± 1,9
	800		58,3 ± 1,9	52,7 ± 1,8

Se realizó análisis de imagen con microscopía óptica sobre las secciones longitudinales de las muestras con porosidad gradiente. La Figura 3.14 muestra un collage de fotomicrografías en cada diseño y en ella se observa lo siguiente:

1. El mejor aspecto general se obtuvo en el conjunto de muestras de bajo contenido en sal. Desde el punto de vista cualitativo, fueron éstas también las que presentaban poros más redondeados y más calidad en la unión de las intercaras entre capas adyacentes.
2. Aunque en el conjunto de muestras de alto contenido en sal se obtuvo claramente deficiencias en términos de integridad estructural y distribución de poros, también se apreció que las características de la porosidad mejoraban ligeramente con el aumento de la presión de compactación (por ejemplo, ver en la Figura 3.14, 70/50/70, 600 MPa frente a 800 MPa), lo cual se hace más evidente en la visible mejora de la unión en las intercaras.
3. Por el contrario, el conjunto de muestras de bajo contenido en sal no se mostraron sensibles al aumento de presión de compactación (por ejemplo, ver en la Figura 3.14, 30/50/30, 600 MPa frente a 800 MPa).

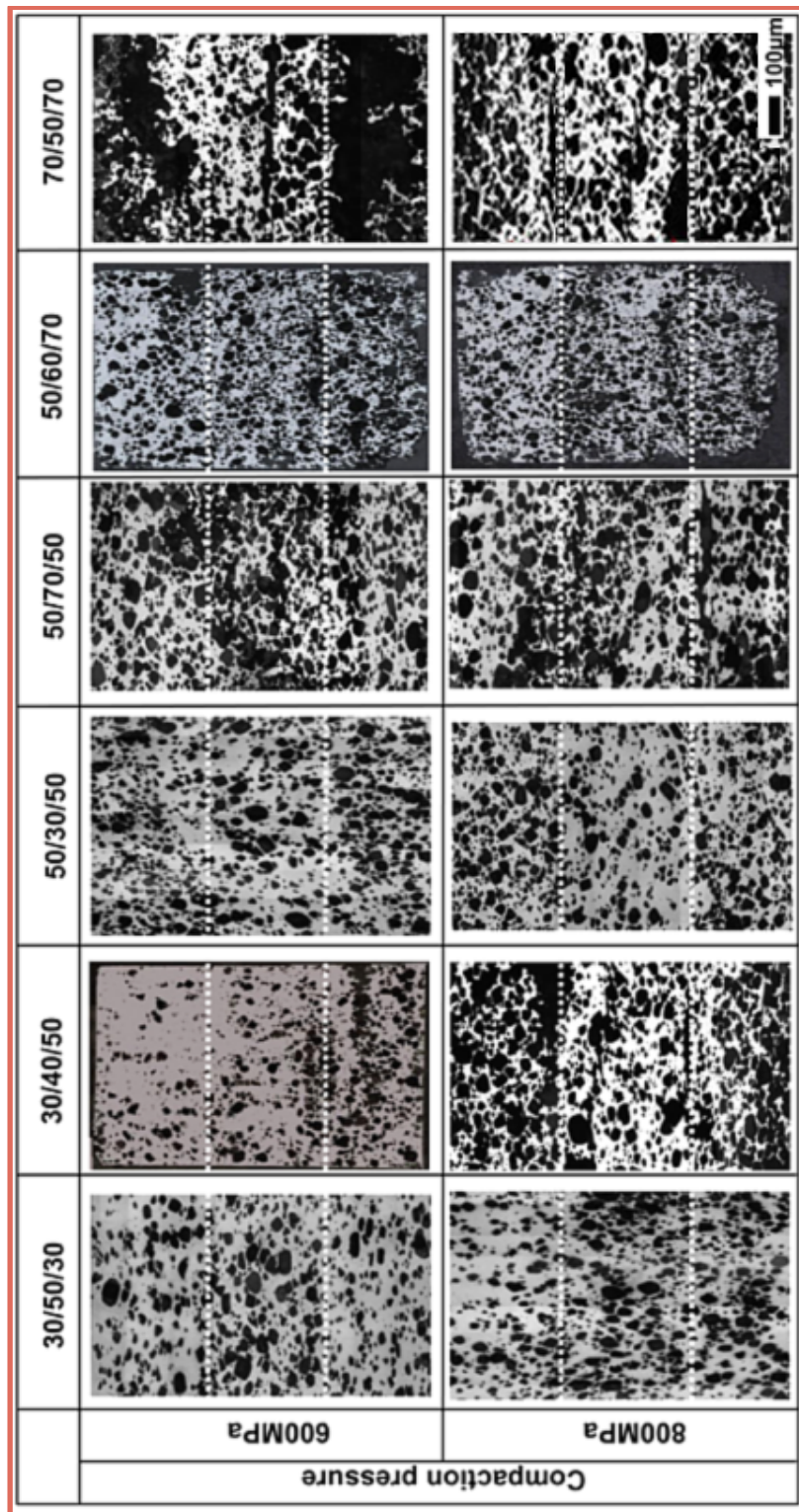


Figura. 3.14. Collage de fotomicrografía óptica que muestra la porosidad en la sección longitudinal de los diferentes diseños de porosidad gradiente longitudinal, por PM y espaciadores a la misma presión de compactación.

Un análisis detallado de las fotomicrografías descritas en la Figura 3.14, permitió medir cuantitativamente los parámetros morfológicos más importantes de la porosidad en cada capa y en las intercaras: porosidad total (%), factor de forma (F_f), distancia media entre poros (λ) y diámetro equivalente (D_{eq}). La Figura 3.15, recoge una comparación de estos parámetros entre las dos muestras más dispares: 30/50/30 y 70/50/70, que corresponden a la de menor (35%) y mayor (65%) contenido global de sal, respectivamente, y ambas a 600 MPa y 800 MPa.

Los valores de la porosidad total, correspondientes a cada capa e intercara, presentados en la Figura 3.15.a, se aproximan a los valores de diseño y son acordes al contenido inicial de NaCl. Estos representan una imagen de la porosidad que se ajusta a diseños de porosidad gradiente longitudinal. Además, esta imagen es más representativa en la muestra de alto contenido de NaCl (65 vol%) ajustándose mejor a los valores de diseño, en la muestra fabricada con mayor presión de compactación (800 MPa). Es también interesante destacar que la porosidad total en las intercaras tiene valores intermedios a los de las capas adyacentes. Los valores obtenidos en los parámetros factor de forma del poro (F_f) y distancia media entre poros (λ) son los representados en la Figura 3.15.b y 3.15.c, respectivamente. El diseño de bajo contenido global de sal (35 vol%) tiene mayores valores de F_f y λ en cada capa e intercaras que sus correspondientes en el diseño de alto contenido global de sal (65 vol%). Además, los mayores valores de estos parámetros se observaron cuando las presiones de compactación eran menores (600 MPa), excepto para el caso de λ en las muestras de alto contenido global de sal, cuyo valores mayores se obtuvieron en la presión de compactación mayor (800 MPa). Finalmente, la Figura 3.15.d muestra un comportamiento interesante del parámetro diámetro equivalente (D_{eq}) en las muestras diseñadas. Hay una tendencia general de crecimiento del D_{eq} cuando aumenta el contenido global de sal y muestra poca sensibilidad a la presión de compactación utilizada.

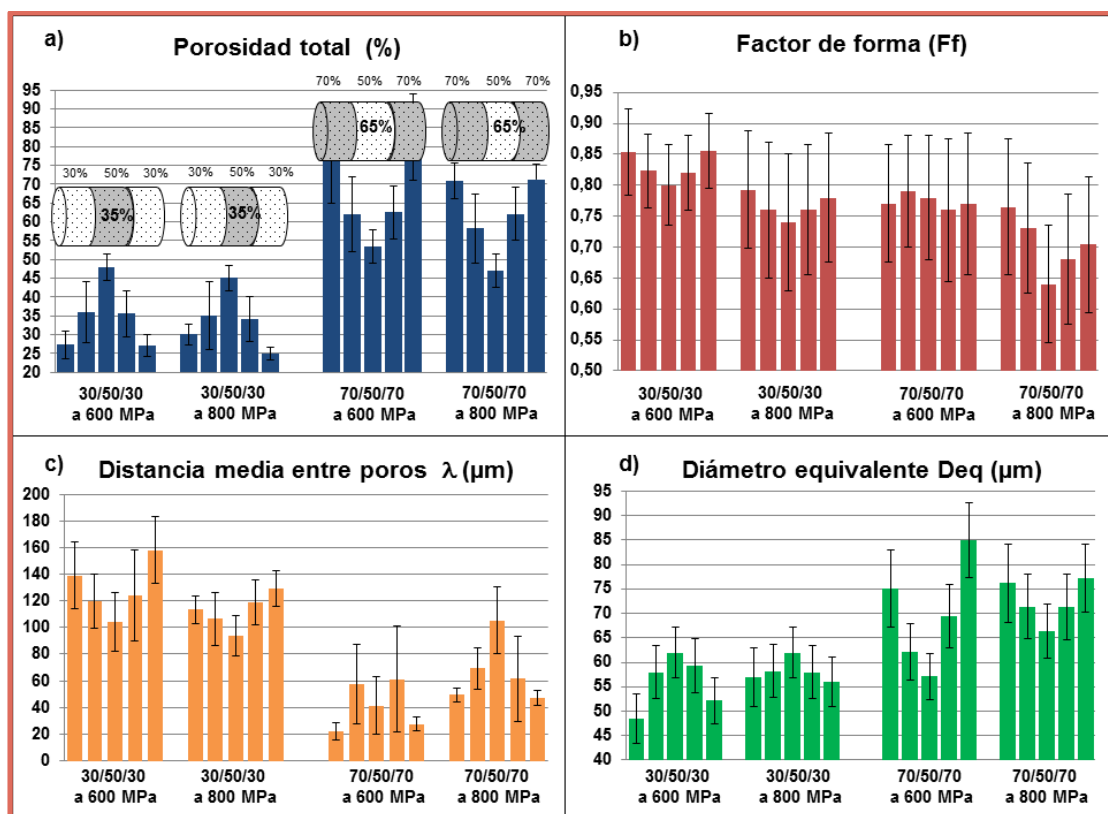


Figura 3.15. Parámetros morfológicos de la porosidad en las muestras con diseño gradiente 30/50/30 y 70/50/70 para 600 MPa y 800 MPa de presión de compactación, medidos en cada capa y en cada intercara: a) porosidad total (%), b) factor de forma (F_f), c) distancia media entre poros (λ) y d) diámetro equivalente (D_{eq}).

3.1.b.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayo de Compresión y Técnicas de Ultrasonidos

La Figura 3.16, recoge las curvas tensión-deformación resultantes de los ensayos de compresión realizados a todos los diseños con porosidad gradiente longitudinal, fabricados con presiones de compactación de 600 MPa y 800 MPa. De los resultados representados en esta figura se puede decir lo siguiente:

1. Se obtuvo una tendencia general de las muestras con bajo contenido global de sal a tener mejor respuesta elasto-plástica, siendo el mejor resultado el del diseño 30/50/30 y el peor el del 50/60/70.

2. Teniendo en cuenta que el límite elástico del hueso cortical es de 180 MPa, solamente los diseños de 30/50/70 y 30/40/50 alcanzan valores superiores a esta referencia.
3. Las curvas tensión-deformación de los diseños con gradiente de porosidad son siempre intermedias entre las correspondientes curvas tensión-deformación de los monolíticos respectivos. Por ejemplo, el diseño 30/50/30 con una porosidad estimada de 36,7% se encuentra entre las curvas tensión-deformación para 30% y 40% de contenido en NaCl.

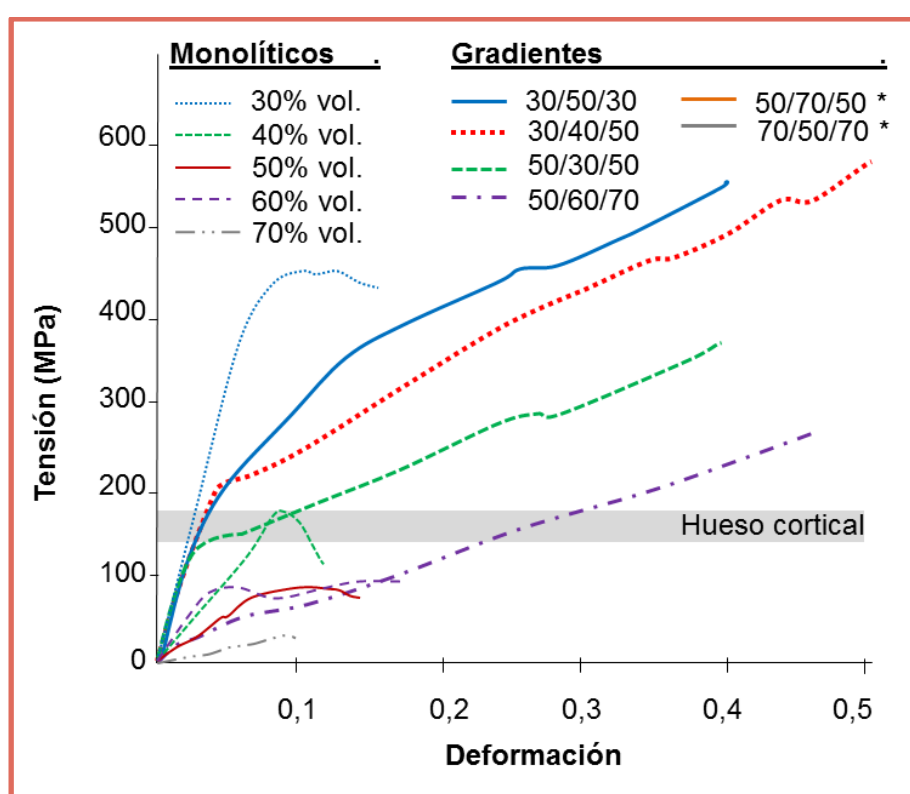


Figura 3.16. Curvas resultantes del ensayo de compresión de cilindros de Ti con porosidad monolítica (107), (108) y cilindros de Ti con el nuevo diseño de porosidad gradiente longitudinal fabricados. Se incluye como referencia σ_y del hueso cortical. * Estas curvas no pudieron obtenerse por la baja integridad estructural de las mismas.

La Tabla 3.5, muestra un resumen las propiedades mecánicas resultantes. En relación a las técnicas de ultrasonidos y el ensayo de compresión, los valores estimados de módulo de Young (E_d) y límite elástico (σ_y), se obtuvieron por un

promedio de los valores de sus correspondientes muestras monolíticas (108). Los valores experimentales se presentan también en la Tabla.

Tabla 3.5. Propiedades mecánicas de las muestras con gradiente longitudinal de porosidad, por PM y espaciadores al misma presión de compactación. E_d estimado: módulo de Young dinámico calculado como promedio de los valores en muestras monolíticas correspondientes a sus capas. σ_y estimado: límite elástico calculado como promedio de los valores en muestras monolíticas correspondientes a sus capas. E_c : módulo de Young obtenido del ensayo de compresión. $\sigma_y = 650$ MPa y $E_c = 110$ GPa (Titanio no poroso); *medida no obtenida.

Diseño	Presión (MPa)	Técnicas de ultrasonido		Ensayo Compresión		
		E_d (GPa)	E_d (GPa)	E_c (GPa)	Límite elástico σ_y (MPa)	
		Estimado	Experimental		Estimado	Experimental
30/50/30	600	37,4 ± 2,2	27,3 ± 2,0	4,8 ± 1,2	315 ± 8	206 ± 11
	800	33,8 ± 2,0	26,7 ± 1,8	5,6 ± 1,1	323 ± 11	171 ± 13
30/40/50	600	32,3 ± 2,2	25,1 ± 2,0	7,9 ± 1,2	233 ± 10	182 ± 12
	800	30,2 ± 2,1	24,0 ± 1,9	7,6 ± 1,1	236 ± 9	193 ± 10
50/30/50	600	29,1 ± 2,2	24,6 ± 2,2	8,1 ± 1,3	199 ± 13	118 ± 18
	800	26,8 ± 2,2	23,3 ± 2,1	5,3 ± 1,2	202 ± 12	136 ± 15
50/70/50	600	17,1 ± 2,4	16,2 ± 2,3	*	182 ± 15	*
	800	18,0 ± 2,3	16,2 ± 2,2	*	190 ± 14	*
50/60/70	600	16,0 ± 2,5	18,6 ± 2,3	6,5 ± 1,5	88 ± 16	45 ± 21
	800	15,5 ± 2,5	17,0 ± 2,2	11,8 ± 1,4	79 ± 14	38 ± 20
70/50/70	600	11,4 ± 2,8	14,2 ± 2,5	*	70 ± 17	*
	800	9,7 ± 2,8	12,9 ± 2,5	*	71 ± 12	*

Todos los resultados son claramente sensibles al diseño gradiente longitudinal. Los mayores valores de módulo elasticidad dinámico E_d (estimado y experimental) y de σ_y (estimado) corresponden al menor contenido global de

sal. En general, los valores de módulo de elasticidad dinámico, E_d experimental, resultaron inferiores a los de E_d estimado, exceptuando los correspondientes a los dos diseños de mayor contenido global de sal (50/60/70 y 70/50/70). Respecto al límite elástico los resultados indicaron que los valores de σ_y experimental fueron siempre menores que los de σ_y estimado. Asimismo, los valores de módulo de Young (E_c) resultantes del ensayo de compresión se mantuvieron siempre por debajo de los correspondientes E_d experimentales, y parece que no guardan relación con el contenido de sal de los diseños.

Otro efecto a considerar es la influencia de la presión de compactación. En general, respecto a la técnica de ultrasonidos, los valores experimentales, y estimados, de E_d son inferiores a la presión de 800 MPa respecto a la de 600 MPa. En relación con el ensayo de compresión, para los valores de E_c se puede establecer que:

1. No muestran influencia alguna respecto a la presión de compactación.
2. El límite elástico, σ_y estimado y experimental, es mayor para 800 MPa que para 600 MPa.
3. Puede observarse también que fue difícil obtener resultados en las muestras de alto contenido global de sal debido a su pobre integridad estructural.

La Figura 3.17 muestra un diagrama comparativo de los valores del módulo de Young frente a la porosidad total de cada diseño. En ésta se incluyen los resultados de este trabajo y también de trabajos previos del Grupo de Investigación con el objeto de su comparación. Estos resultados se agrupan en: i) técnicas de PM convencional con porosidad homogénea y con porosidad gradiente; ii) técnicas de espaciadores con porosidad homogénea y con porosidad gradiente.

En general, el módulo de Young en los diseños de porosidad gradiente no simétrica se acerca al valor de referencia del hueso cortical: los diseños de bajo (30/40/50) y alto (50/60/70) contenido global de NaCl para las dos presiones de compactación utilizadas muestran unos valores de E_d con

pequeñas variaciones por encima y por debajo de los valores de referencia del hueso cortical, respectivamente.

El módulo de Young en los diseños de porosidad gradiente simétricos, para ambas presiones de compactación, se encuentra entorno al valor de referencia del hueso cortical: diseños de bajo contenido global de NaCl (30/50/30 y 50/30/50) muestran valores de E_d similares al de referencia del hueso cortical; diseños de alto contenido global de NaCl (50/70/50 y 70/50/70) muestran los valores más bajo de E_d .

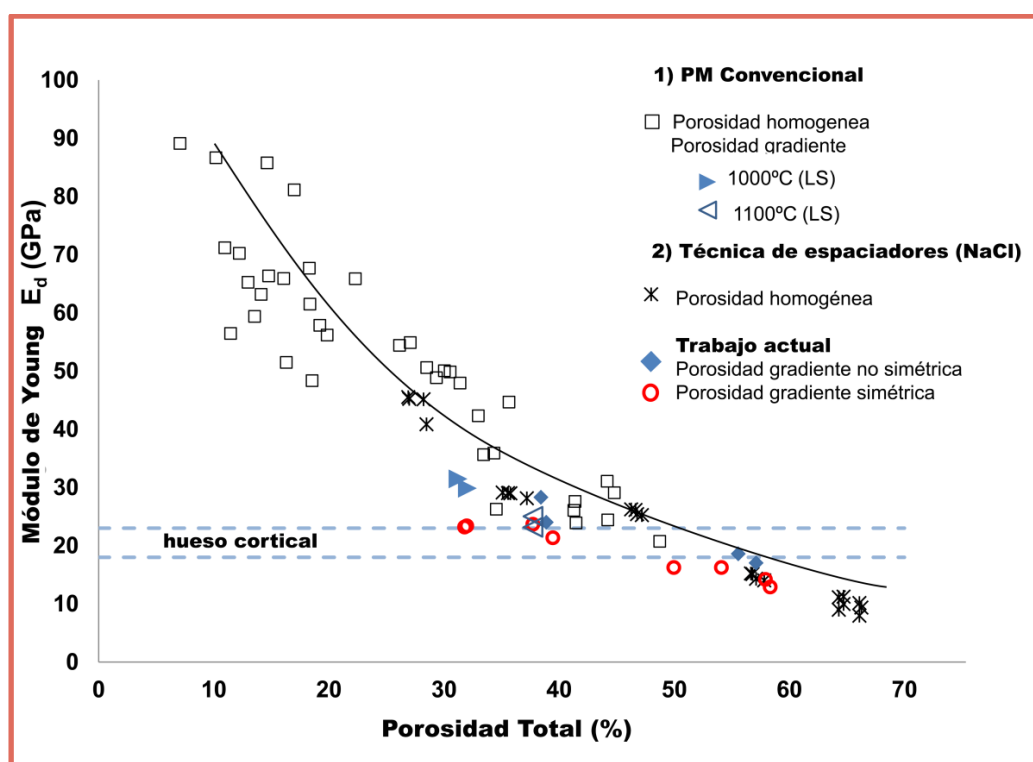


Figura 3.17: Diagrama comparativo de módulos de Young frente a porosidad total de los resultados del presente trabajo y de trabajos previos: i) PM convencional con porosidad homogénea (123) y con porosidad gradiente; ii) técnica de espaciadores con porosidad homogénea (108) y con porosidad gradiente.

3.2 DISEÑO, FABRICACION E IMPLEMENTACIÓN DE NUEVO DISPOSITIVO PARA LA OBTENCIÓN DE GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD

La necesidad de fabricar materiales que tengan un gradiente de porosidad radial controlado es un hecho en muchas aplicaciones (sector

biomédico, aeroespacial, energía nuclear, etc.). Los trabajos reportados en la literatura ponen de manifiesto las limitaciones de las rutas convencionales para controlar la proporción, tamaño y distribución de la porosidad. Las rutas de procesamiento más recientes presentan cierta controversia en términos de coste, repetitividad y versatilidad. En este contexto, resulta necesario aportar nuevas soluciones, y para ello, en esta Tesis Doctoral se ha diseñado, fabricado e implementado un dispositivo de compactación novedoso, objeto de una patente solicitada a través de la Oficina de Transferencia de la Investigación de la Universidad de Sevilla. La invención está protegida bajo el título "Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso", con el número P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, Ministerio de Industria Energía y Turismo de España. En los siguientes apartados, se presenta los resultados asociados al diseño y funcionamiento del dispositivo, así como a su fabricación e implementación, resaltando la versatilidad del dispositivo a la hora de obtener gradientes de porosidad radial a partir de polvos de distintas familias de materiales, así como de garantizar la integridad estructural de las piezas fabricadas.

3.2.a. DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DE UN DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN NOVEDOSO

El dispositivo propuesto consta de un sistema formado por una matriz, una sufridera y punzones de compactación, así como los utillajes que permiten el centrado y la extracción de las muestras (Figura 3.18). El dispositivo permite la fabricación de cilindros, de N capas concéntricas, con porosidad radial controladas mediante la compactación diferenciada y secuencial (comenzando desde el núcleo de la pieza). Se pueden aplicar presiones de compactación uniaxial, de simple y doble efecto, para diferentes bases geométricas (cilíndricas o poligonales cerradas), usar materiales en polvo de igual y/o diferente naturaleza, etc. Finalmente, una adecuada selección del protocolo de eliminación del lubricante y/o espaciador es necesaria, así como de la temperatura y el tiempo de sinterización, aspectos que repercuten en la integridad estructural de la pieza y la consecución de la citada porosidad

gradiente. En la Figura 3.18 se recogen las diferentes partes del dispositivo de compactación:

- a) 1 matriz.
- b) 1 sufridera.
- c) Juego de punzones de compactación, formado por: 1 punzón-núcleo y $(N-1)$ punzones-casquillos.
- d) Utillaje de extracción, formado por: 1 base extractora, N extractores y sus correspondientes suplementos de base extractora.
- e) Utillaje de centrado, formado por 1 centrador y 1 base de centrado.

Todos los elementos que soportan carga mecánica (matriz, sufridera, punzones de compactación y utillaje de extracción) deben ser fabricados de materiales de herramientas, mientras que el dispositivo de centrado puede ser elaborado con un acero hipoeutectoide o una aleación de aluminio.

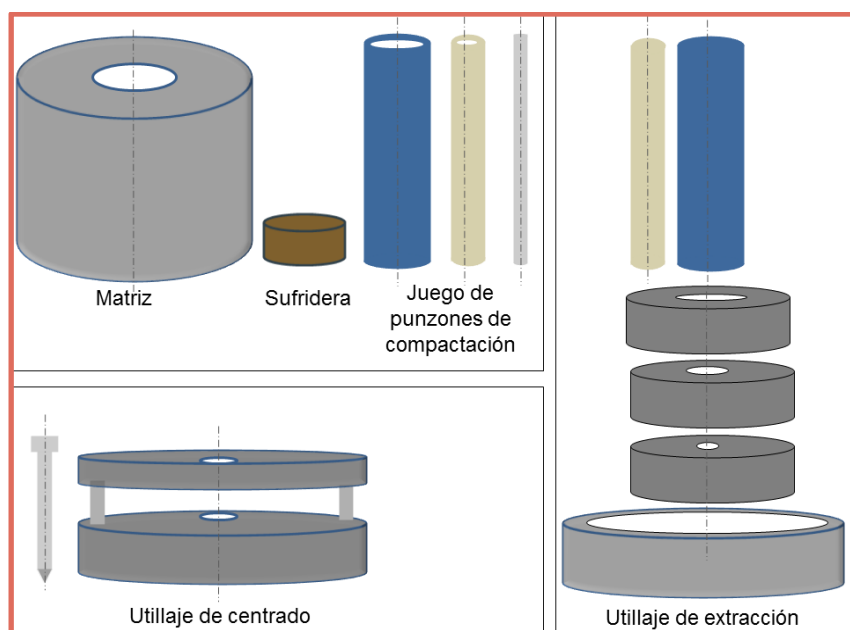


Figura 3.18. Figura ilustrativa de despiece del dispositivo de compactación secuencial para la obtención de cilindros con gradiente radial de porosidad en el caso de $N = 3$.

A continuación se describe el procedimiento detallado de las etapas asociadas a la obtención de cilindros con N capas concéntricas:

- a) Cálculo y homogenización del material en polvo: la masa de polvo o mezcla (distintos polvos de una aleación, espaciador y lubricante) empleada en cada zona del cilindro, dependerá de la porosidad deseada según el diseño, del volumen de la zona correspondiente, de la compresibilidad del material en polvo, así como de la temperatura y el tiempo de sinterización. La mezcla debe ser sometida previamente a un proceso de homogenización.
- b) Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde. Tiene lugar tras los siguientes pasos:
- se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de menor diámetro.
 - se colocan por este orden las partes: matriz, sufridera y (N-1) punzón-casquillo, comenzando desde el correspondiente a la capa N.
 - se llena de material en polvo el hueco cilíndrico central.
 - se compacta el polvo con el punzón-núcleo (Figura 3.19; para N = 3).

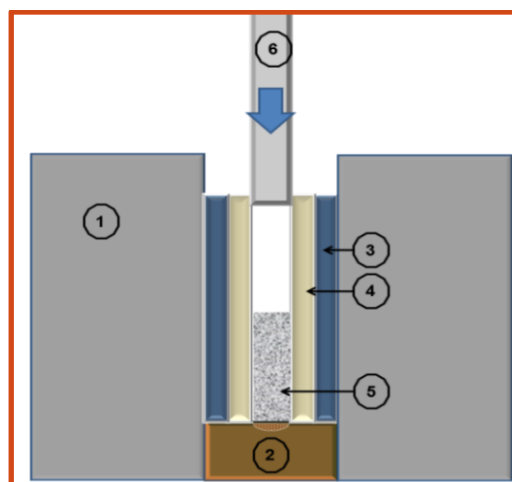


Figura 3.19. Sección longitudinal del dispositivo en el momento de compactación de núcleo para el caso N = 3: 1) matriz, 2) sufridera, 3) punzón casquillo de la capa N = 3, 4) punzón casquillo de la capa N = 2, 5) polvo Ti c.p. y 6) punzón-núcleo.

- se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento correspondiente, para extraer el núcleo en verde utilizando el extractor-núcleo y, finalmente.
- se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante usado. Se

recomienda definir rampas de calentamiento suaves, así como mesetas a las distintas temperaturas en la que ocurre algún tipo de transformación en el lubricante empleado.

c) Compactación de las capas i consecutivas ($2 \leq i \leq N$). Tiene lugar tras los siguientes pasos:

- se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo ($i+1$).
- se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y punzones-casquillos desde el N hasta el $(i+1)$.
- se coloca y se centra la pieza en verde obtenida tras la última compactación ($i-1$).
- se centra el montaje de los punzones correspondientes (hasta $i-1$) con el utillaje de centrado y el centrador.
- se llena de material en polvo el hueco de la capa i (Figura 3.20, capa 2 del diseño $N = 3$).

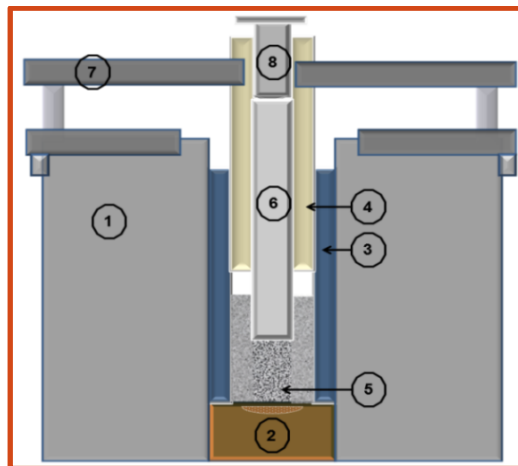


Figura 3.20. Sección longitudinal del dispositivo durante la compactación de capa 2 para el caso $N = 3$: 1) matriz, 2) sufridera, 3) punzón casquillo de la capa $N = 3$, 4) punzón casquillo de la capa $N = 2$, 5) polvo Ti c.p. y 6) punzón-núcleo, 7) utillaje de centrado, 8) centrador.

- se retira el utillaje de centrado.
- se compacta el polvo con el punzón capa i .
- se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento i .

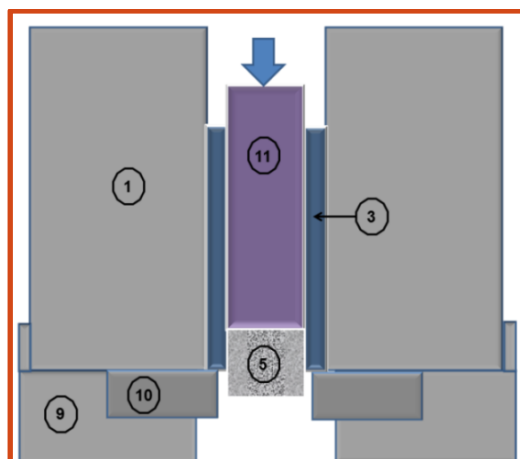


Figura 3.21. Sección longitudinal del dispositivo durante la extracción de capa 2 para el caso $N = 3$: 1) matriz, 3) punzón casquillo de la capa $N = 3$, 5) polvo Ti c.p., 9) base extractora, 10) suplemento base extractora de capa $N = 2$ y 11) extractor de capa $N = 2$.

- se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor-capas i (Figura 3.21, extracción del compacto en verde formado por la capa 2 y el núcleo).
 - se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
 - se repite el proceso hasta compactar la capa $i = N$.
- d) Eliminación del espaciador, en su caso: El mismo deberá ser eliminado de los compactos en verde, antes de que éstos sean sinterizados. Se deben emplear las rutas y protocolos más adecuados según la naturaleza de los mismos (lixiviación, evaporación, etc.). Los protocolos escogidos deben ser baratos, reproducibles, y fiables en términos de garantizar a la vez, la eliminación “total” del espaciador y la integridad estructural de los compactos en verde; recomendándose procesos relativamente lentos.
- e) Sinterización del compacto con porosidad gradiente: Se debe seleccionar la temperatura, el tiempo de mantenimiento y la atmósfera en la cámara del horno. Estos parámetros dependen del material utilizado, así como la densidad (microporosidad asociada a la etapa de sinterización) y las propiedades mecánicas (calidad de los cuellos y tamaños de grano).

- f) Limpieza y protección del dispositivo: una vez finalizada la fabricación de los compactos se debe proceder a la limpieza de todas y cada una de las partes que componen el dispositivo de compactación (matriz, sufridera punzones de compresión, utillaje de extracción y de centrado), así como la aplicación de una capa de grasa que proteja toda la superficie metálica durante el tiempo que permanezca almacenado hasta su siguiente uso.

3.2.b. FABRICACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN DISEÑADO

Los materiales y dimensiones de las distintas partes del dispositivo de compactación fabricado, se recogen en la Tabla 3.6. Se ha seleccionado una geometría de pieza cilíndrica y un valor $N=3$. Los diámetros interiores y exteriores de los punzones (núcleo y casquillos) coinciden con las correspondientes áreas de polvo a prensar.

Tabla 3.6. Componentes del dispositivo de compactación fabricado: nombre, material y dimensiones (diámetros exteriores, interiores y altura).

Partes del dispositivo		Material	Altura (mm)	Diámetro exterior (mm)	Diámetro interior (mm)
Matriz cilíndrica		acero F5214	70	120	22
Sufridera cilíndrica			30	22	-
Sistema de compactación	Punzón núcleo	acero F5214	105	8	-
	Punzón-casquillo capa1	bonificado a 60-64 HRC		16	8
	Punzón casquillo-capas 2			20	16
Utillaje de extracción	Extractor núcleo	acero F214		8	-
	Extractor capa 1	bonificado a 60-64 HRC		16	-
	Extractor capa 2			20	-
	Suplemento núcleo	acero F5214	5	80	10
	Suplemento capa 1				18
	Suplemento capa 2				22
	Base extractora		88	130	22
Utillaje de centrado	Centrador	Al	105	8	-
	Troquel centrado 1			16	8
	Troquel centrado 2			22	16
	Base centradora		5	140	22

La Figura 3.22 muestra una fotografía real de todos los componentes que forman parte del despiece del dispositivo descrito en la tabla anterior.



Figura 3.22. Fotografía de todos los componentes del dispositivo fabricados: matriz, sufridera, sistema de compactación, utillaje de extracción y de centrado.

El funcionamiento del dispositivo de compactación diseñado y fabricado en esta Tesis Doctoral se ha validado obteniendo muestras con tres capas cilíndricas concéntricas de Ti c.p. (con y sin espaciador) y de CeO_2 (con *Ethylene-Bis-Stearamide*, EBS, como aditivo). A continuación, considerando que es el sector biomédico la aplicación inicial objeto del desarrollo propuesto, centraremos los detalles en este sentido. La masa de polvo o mezcla inicial necesaria y la porosidad total final en cada zona depende de: 1) la densidad aparente y de golpeo del Titanio c.p. o de la mezcla con el espaciador (NaCl o $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$), 2) el volumen de cada zona, 3) la presión de compactación (curva de compresibilidad), 4) la efectividad del protocolo de eliminación del lubricante y el espaciador, y 5) la temperatura y el tiempo de sinterización, así como de la calidad del vacío durante el proceso (evitar porosidad adicional, presencia de O_2 y pérdida de resistencia de los cuellos). En esta tesis se han fabricado piezas de titanio de una altura aproximada de 18 mm.

En la Figura 3.23 se muestran las imágenes SEM del polvo de Ti c.p. y de los espaciadores usados (tamizados entre 100 y 200 μm), así como las

correspondientes distribuciones de partículas. La masa de polvo o mezcla usada en cada zona del compacto fue previamente homogeneizada durante 40 min.

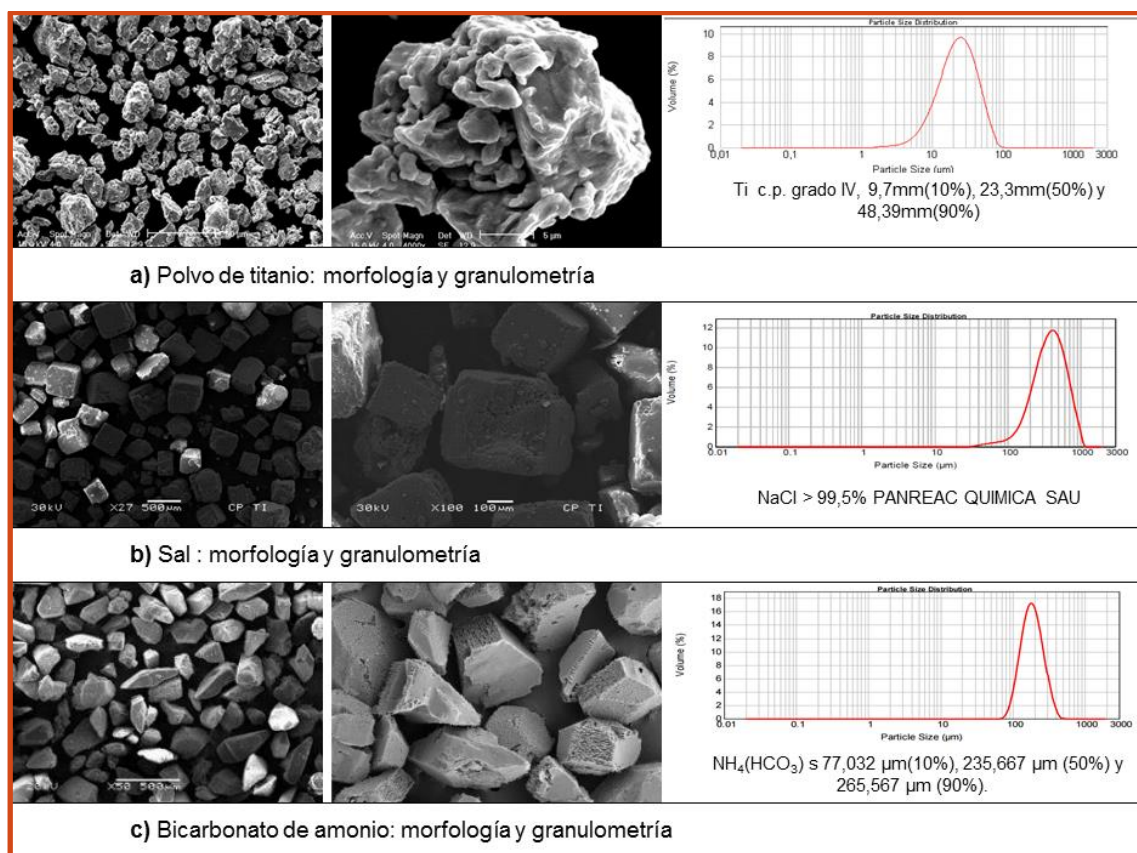


Figura 3.23. Imágenes SEM y/o granulometría de polvo utilizado: a) Titanio c.p.; b) Cloruro sódico; c) Bicarbonato de amonio.

En la Figura 3.24 se muestra el núcleo en verde fabricado, tras ser compactada la mezcla (Ti c.p. y 20%vol. NaCl) a 800 MPa (uniaxial de simple efecto) y ser expulsado éste de la matriz con el utillaje de extracción. En las etapas de compactación solo se lubricaron las paredes de los punzones (núcleos y casquillos) con EBS (suspensión de 10 g de cera micropolvo C PM para pulvimetalurgia de HOECHST con 50 ml de acetona); lo cual facilitó el deslizamiento de las partes del dispositivo y a la vez evitó que quedaran restos del lubricante en las paredes del compacto prensado, hecho que dificultaba la unión entre las distintas zonas de la pieza (se genera excesiva porosidad o delaminación de las intercaras). No obstante, en cada etapa de compactación, los restos de cera se eliminaron siguiendo un estricto protocolo optimizado:

rampas de calentamiento de 10 °C/min y mesetas a 100 °C(1h), 300 °C(1h) y 500 °C(2h); todo el ciclo se realizó en alto vacío ($\sim 10^{-5}$ bar).

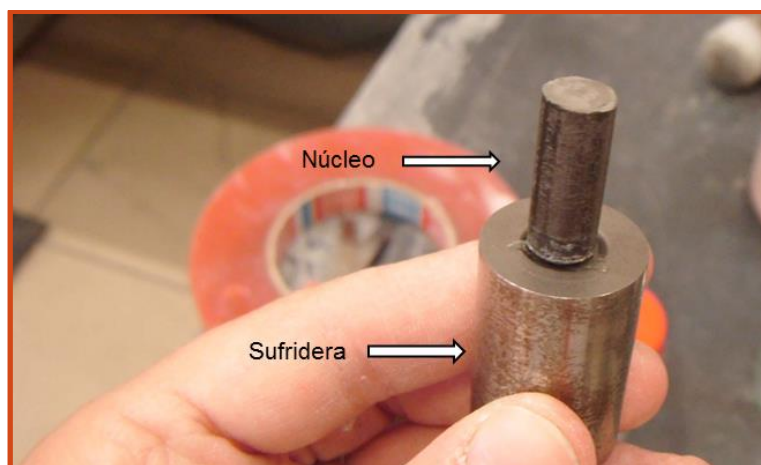


Figura 3.24. Núcleo en verde de Ti c.p.y NaCl, apoyado en sufridera tras compactación a 800 MPa y extracción.

En la Figura 3.25 se muestran imágenes de las distintas etapas consecutivas de fabricación de la capa 2 del compacto en verde (Ti c.p. y 40 %vol. NaCl). En la Figura 3.26 se presenta la muestra tras ser extraída de la matriz. A continuación, se repitió el proceso secuencial de compactación para la capa externa (Ti c.p. y 60 %vol. NaCl), obteniéndose finalmente el compacto en verde de 3 capas (Figura 3.27). Por su parte, la efectividad y versatilidad del dispositivo de compactación, se observa en la Figura 3.28, donde se muestran piezas cilíndricas en verde obtenidas, en el marco de la investigación del Grupo de Aplicaciones Porosas Avanzadas, con distintas condiciones de fabricación (naturaleza, tamaño y proporción de los materiales de la mezcla, así como presiones de compactación). Particularmente, hay que destacar de los compactos su integridad estructural (calidad de las intercaras) y consecución del diseño (tres zonas cilíndricas concéntricas). En este contexto, se debe resaltar también la presencia de unos “escalones” entre las zonas prensadas. Este hecho fue previsto en el diseño inicial para ayudar al centrado en cada etapa, siendo necesario contemplar dichas variaciones de espesor en el cálculo de la masa inicial de las mezclas de polvo correspondiente a cada zona.

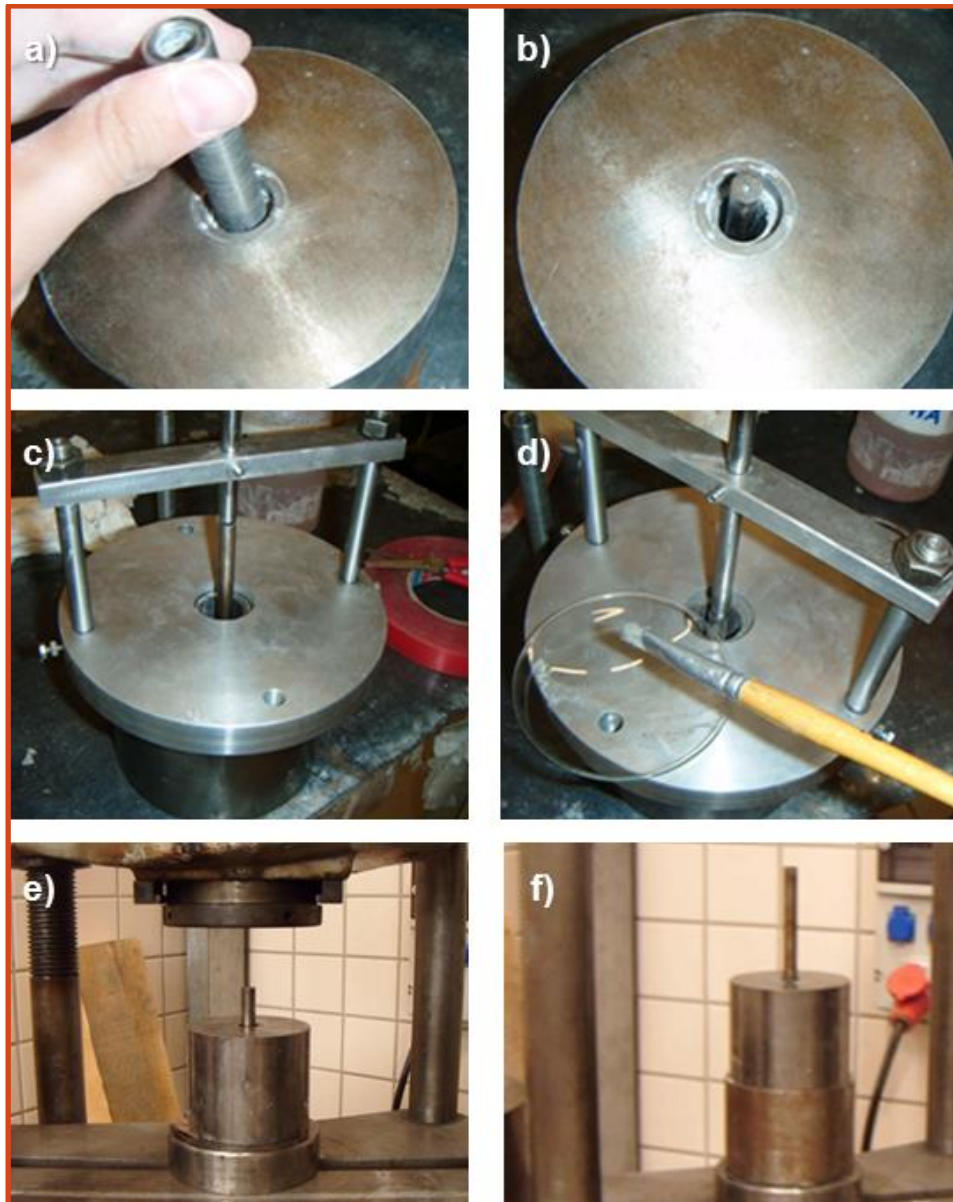


Figura 3.25. Etapas consecutivas de fabricación de la capa 2: **a)** centrado del núcleo; **b)** colocación de centrador sobre núcleo; **c)** colocación y fijación del utillaje de centrado; **d)** vertido de polvo de Ti c.p.; **e)** compactación del polvo para fabricar N = 2 (800 MPa); **f)** extracción del compacto en verde con el utillaje correspondiente.

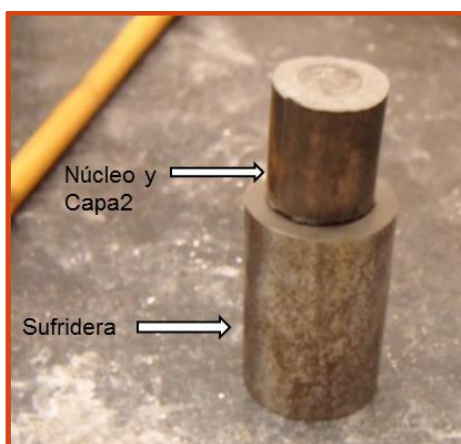


Figura 3.26. Compacto en verde: Núcleo (20 %vol. NaCl) y N = 2 (40 %vol. NaCl).



Figura 3.27 Cilindro en verde (imagen en perspectiva y lateral): Núcleo (20% vol NaCl), N = 2 (40 %vol. NaCl), y N = 3 (60 %vol. NaCl). **Nota:** presencia de sal en las paredes de la pieza.

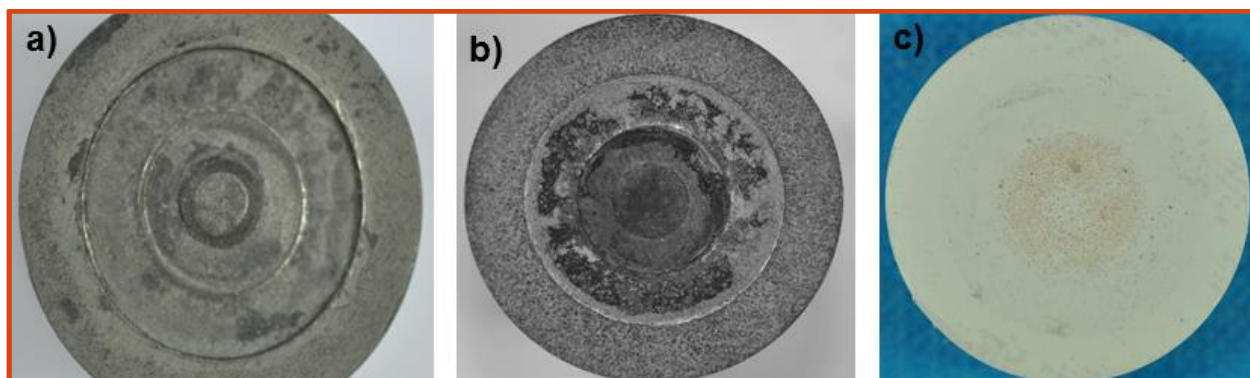


Figura 3.28 Cilindros en verde compactados con el dispositivo fabricado: **a)** Ti c.p con presiones de compactación de 125 MPa (núcleo), 250 MPa (N = 2) y 500 MPa (N = 3); **b)** Ti c.p con 20, 40, 60 %vol. de bicarbonato de amonio en núcleo, N = 2 y N = 3, respectivamente; **c)** Óxido de cerio con núcleo (700 MPa; 0%vol. EBS), N = 2 (700 MPa; 3,5%vol. EBS) y N = 3 (450 MPa; 7%vol. EBS). (EBS = *Ethylene-Bis-Stearamide*) (212).

Los compactos en verde se sometieron a un proceso de eliminación del espaciador. Los cilindros en los que se usó bicarbonato de amonio como espaciador, fueron tratados térmicamente [60 °C (10h) + 110 °C (12h), ambos a 10^{-2} bar]. Por su parte, en los compactos que se empleó sal como espaciador, esta se eliminó con un riguroso proceso de disolución en agua destilada, descrito y validado previamente su efectividad para muestras con porosidad homogénea (108) y con gradiente longitudinal (213), (214). En la Figura 3.29 se muestra la curva de la cinética de eliminación del espaciador en el compacto con gradiente de composición radial (20 %vol. NaCl en el núcleo, 40 %vol. en la capa intermedia y 60 %vol. en la exterior). La gráfica se acompaña de imágenes correspondientes a distintos estadios del proceso de evacuación de la sal, alcanzándose su eliminación “total” tras 16 horas (4 ciclos de 4h cada uno). En la Figura 3.30 se muestran imágenes de los compactos tras la eliminación del espaciador, destacar que se continua conservando la integridad estructural de las piezas.

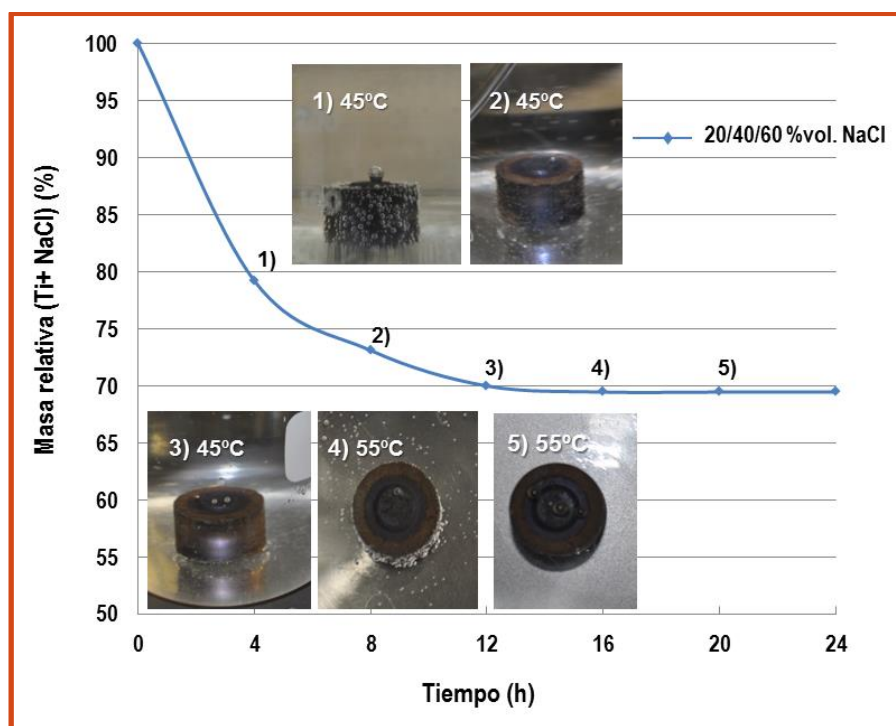


Figura 3.29. Cinética de la pérdida de NaCl en el compacto con gradiente radial (20 %vol. NaCl en el núcleo, 40 %vol. en la capa intermedia y 60 %vol. en la exterior).

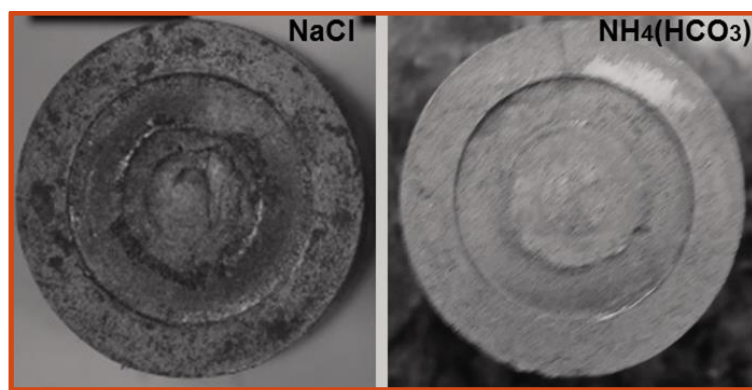


Figura 3.30. Cilindros de Ti c.p. de 3 capas concéntricas tras la eliminación del espaciador: NaCl y bicarbonato de amonio.

Finalmente, los compactos de Ti c.p. en verde con porosidad graduada (asociada a los poros que ha dejado el espaciador tras su eliminación) fueron sinterizados a 1250 °C durante 2h y condiciones de vacío de $\sim 10^{-5}$ bar. En este contexto, en la Figura 3.31 y 3.32 se muestran, a modo de ejemplo, otras piezas con porosidad gradiente ($N=3$). Se destaca la calidad de las intercaras, independientemente de los cambios de presión de compactación, de contenidos de aditivos y de la fragilidad inherente a los materiales cerámicos (212).

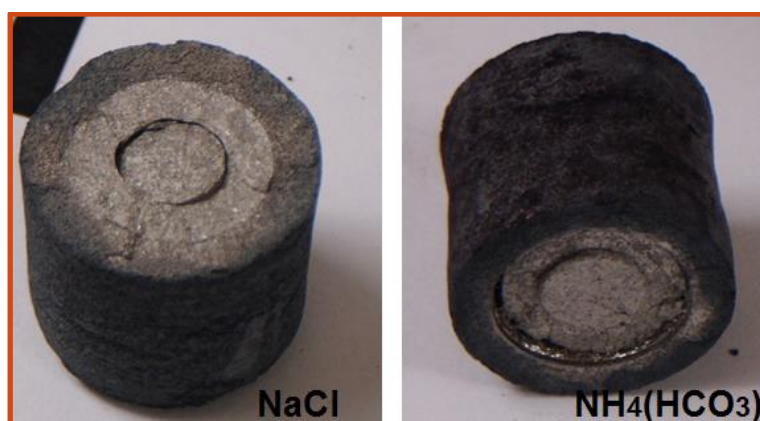


Figura 3.31 Cilindro de Ti c.p. de 3 capas concéntricas tras la sinterización: a 1250 °C durante 2h en horno con alto vacío. Empleando espaciadores de NaCl y de bicarbonato de amonio.

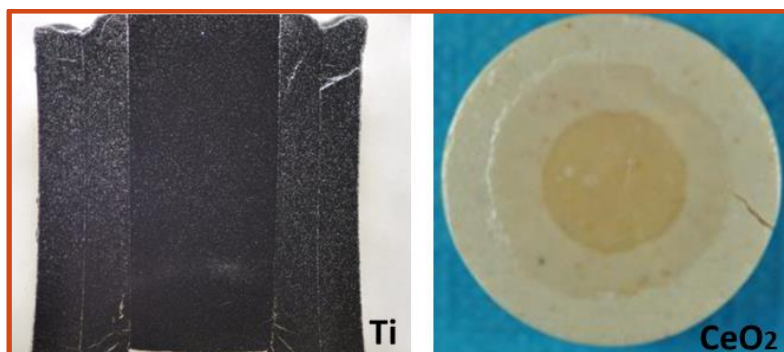


Figura 3.32. Corte longitudinal del cilindro de Ti c.p. (N = 3; porosidad creciente hacia el exterior), fabricado por técnicas de PM convencional (1250 °C durante 2h en alto vacío). Disco de óxido de cerio (N = 3 y 6 mm de altura; porosidad creciente hacia el exterior); núcleo (700 MPa; 0%vol.EBS), N = 2 (700 MPa; 3,5%vol.EBS) y N = 3 (450 MPa; 7,5%vol.EBS)], todo sinterizado a 1700°C (4h) y en atmósfera de aire.

3.2.c. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE LOS DISEÑOS GRADIENTES CON POROSIDAD RADIAL

En el siguiente apartado se recogen detalles, en mayor o menor medida, de la caracterización de los diseños obtenidos implementando las condiciones óptimas de procesamiento en cada caso, las cuales están descritas en la Figura 3.33. Los cilindros fabricados, presentan una excelente adherencia entre las capas, una distribución de porosidad radial concéntrica, ausencia de grietas y/o óxidos. En general, se ha observado una buena integridad estructural durante las distintas etapas del proceso (compactación secuencial, eliminación de cera y/o espaciador y sinterización).

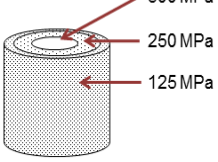
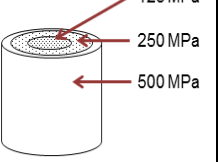
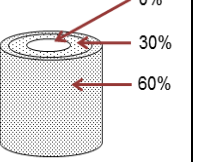
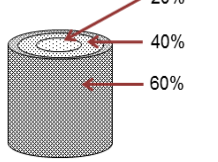
	PM Convencional		Técnica de espaciadores	
	0%vol. Espaciador		800 MPa	
Diseño de distribución de la porosidad	 <p>Creciente</p>	 <p>Decreciente</p>	 <p>Creciente extremo</p>	 <p>Creciente equilibrado</p>
Tamaño del espaciador	0 μ m		NaCl	NH ₄ (HCO ₃)
			D(0,1)=183 μ m D(0,5)=384 μ m D(0,9)=701 μ m D(4,3)=445 μ m	D(0,1)=123 μ m D(0,5)=195 μ m D(0,9)=300 μ m D(4,3)=206 μ m D(0,1)=77 μ m D(5,0)=235 μ m D(0,9)=265 μ m D(4,3)=265 μ m
Eliminación de la cera	100°C (2h), 300°C (4h) y 500°C (4h)			-
Eliminación del espaciador	-		Inmersión en agua destilada en reposo a 45-55°C durante 4 ciclos de 4h cada uno	60°C (10h) y 110°C (12h); (ambos T.T. a $\sim 10^{-2}$ bar)
Sinterización	1250°C durante 2h; en alto vacío de $\sim 10^{-5}$ bar			

Figura 3.33. Resumen de los diseños con gradiente radial de porosidad fabricados y sus correspondientes condiciones de fabricación.

El estudio realizado sobre un corte longitudinal en los cilindros fabricados por rutas pulvimetalúrgicas convencionales se ha centrado en las tres zonas del gradiente de porosidad radial (Figura 3.34), así como en las correspondientes intercaras (Figura 3.35). Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica nos permiten indicar los siguientes aspectos relevantes:

- 1) Se obtuvo una porosidad gradiente radial, creciente y decreciente coherente con los diseños iniciales; las porosidades obtenidas en cada zona, como cabría esperarse, son inversamente proporcionales a las correspondientes presiones de compactación empleadas.
- 2) Los porcentajes y tamaños de los poros obtenidos fueron insuficientes en términos de garantizar los requisitos biomecánicos y biofuncionales del implante. Una discusión detallada en este sentido la encontrará en el capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.
- 3) Independientemente del diseño (creciente o decreciente), se observa la presencia de grietas en la capa $N = 3$. Este hecho puede atribuirse a las dilataciones durante la extracción (etapa de prensado) y la sinterización, considerando que es una superficie libre. Sin embargo, hay que remarcar que la presencia de estas grietas y de daño (más porosidad) en las intercaras es más representativa entre las capas $N = 2$ y $N = 3$, así como cuando entre éstas hay más diferencias de presiones de compactación (creciente: 250/125 y decreciente: 250/500).

Los diseños fabricados implementando la ruta de espaciadores fueron cortados longitudinal y transversalmente. En la Figura 3.36 se recogen las correspondientes macrográficas y micrográficas de las tres zonas del compacto con porosidad gradiente. Por su parte, en la Figura 3.37 se presentan detalles de las intercaras entre las distintas zonas del gradiente. Finalmente, en la Figura 3.38 se muestra un collage (~100 micrográficas) de toda la vista de los cortes realizados, así como una imagen en 3D obtenida por micro-tomografía de un cuadrante de la sección radial del compacto. Los resultados macrográficos y micro-gráficos revelan:

- 1) El dispositivo de compactación permite combinar satisfactoriamente distintas rutas de procesamiento (ver diseño extremo: PM convencional y espaciadores),

así como usar distintos tipos (NaCl y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$), tamaños y proporciones de espaciadores.

2) Se aprecia, de forma general, una muy buena integridad estructural y calidad de las intercaras. Sin embargo, cabe destacar el desmoronamiento para $N = 3$ (diseño extremo). Este hecho puede atribuirse a la combinación de contenidos y tamaños de espaciador elevados (capa externa), distribuciones de espaciador más heterogéneas y/o cambios mayores de porosidad entre las distintas zonas del gradiente radial.

3) El diseño, que se ha denominado equilibrado, responde al cumplimiento de los siguientes requisitos: tamaño (permite el crecimiento del hueso hacia el interior y garantiza los requisitos mecánicos), homogeneidad (repetibilidad del comportamiento), proporción y distribución en 3D de la porosidad (equilibrio entre resistencia mecánica y rigidez del implante), así como integridad estructural (ausencia de colapso de la matriz de titanio porosa y presencia de daño en las intercaras de las zonas del gradiente). Los resultados del comportamiento mecánico se muestran más adelante, mientras que una discusión del papel de la porosidad se recoge en el capítulo 4 de esta Tesis Doctoral.

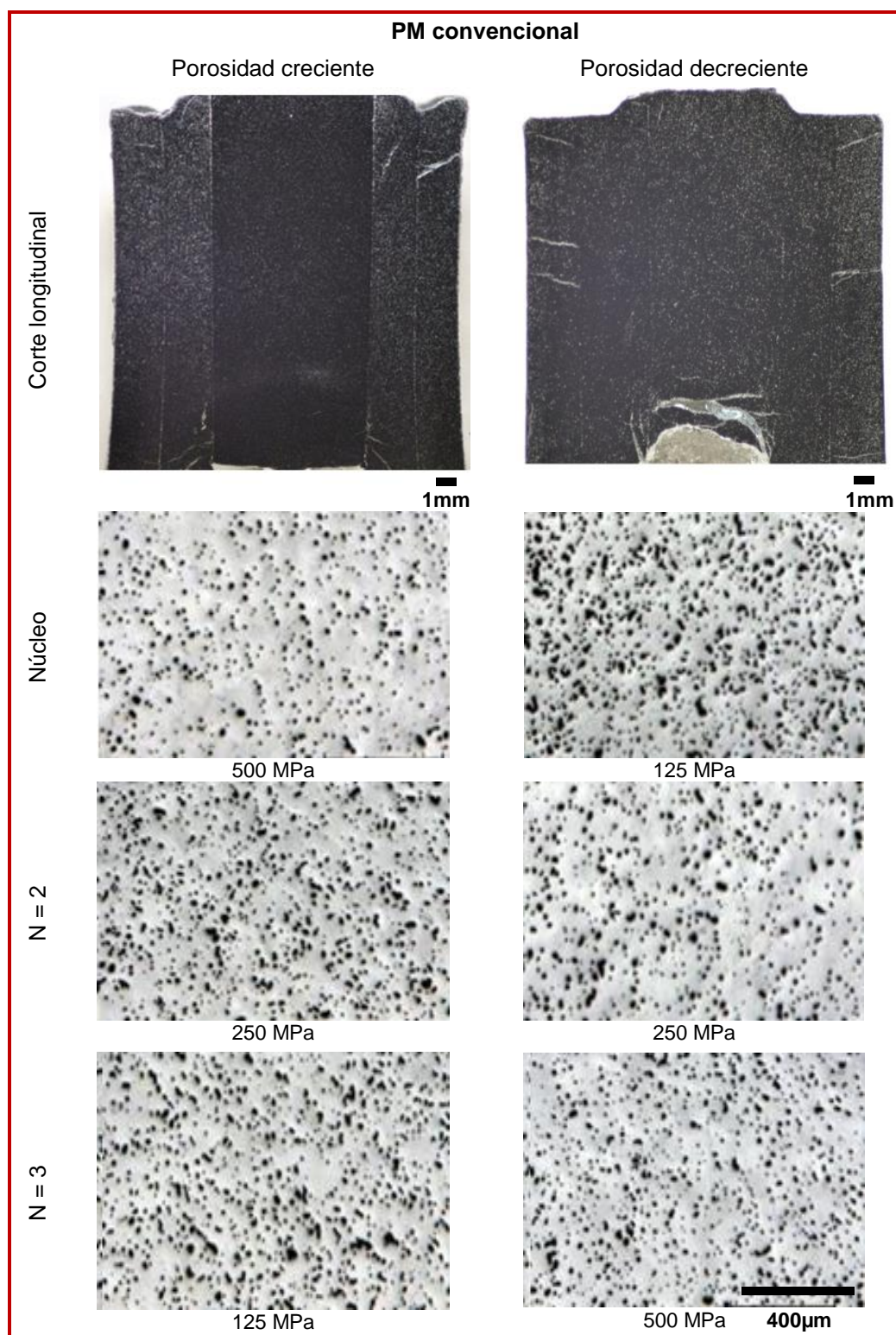


Figura 3.34. Micrografías de la porosidad obtenida en los diseños fabricados por PM convencional con gradiente creciente y decreciente, indicando la presión de compactación empleada en cada capa.

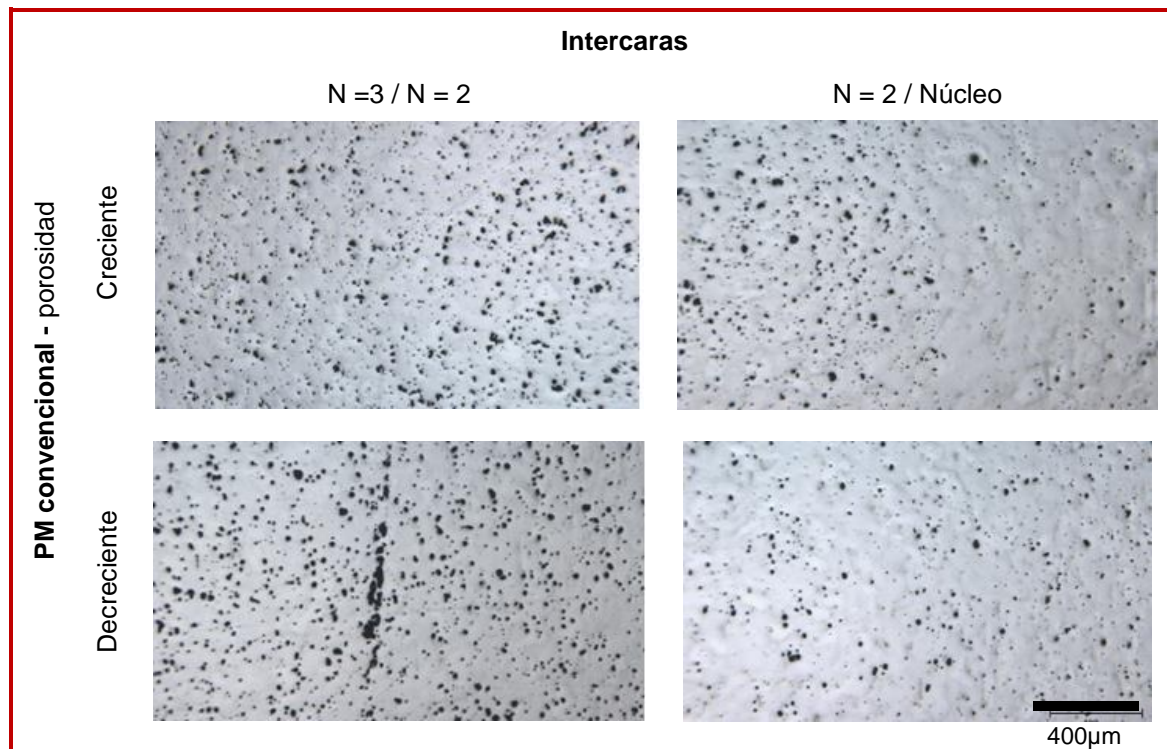


Figura 3.35. Micrografías realizadas en cada zona de transición en el diseño creciente y decreciente fabricado por PM convencional.

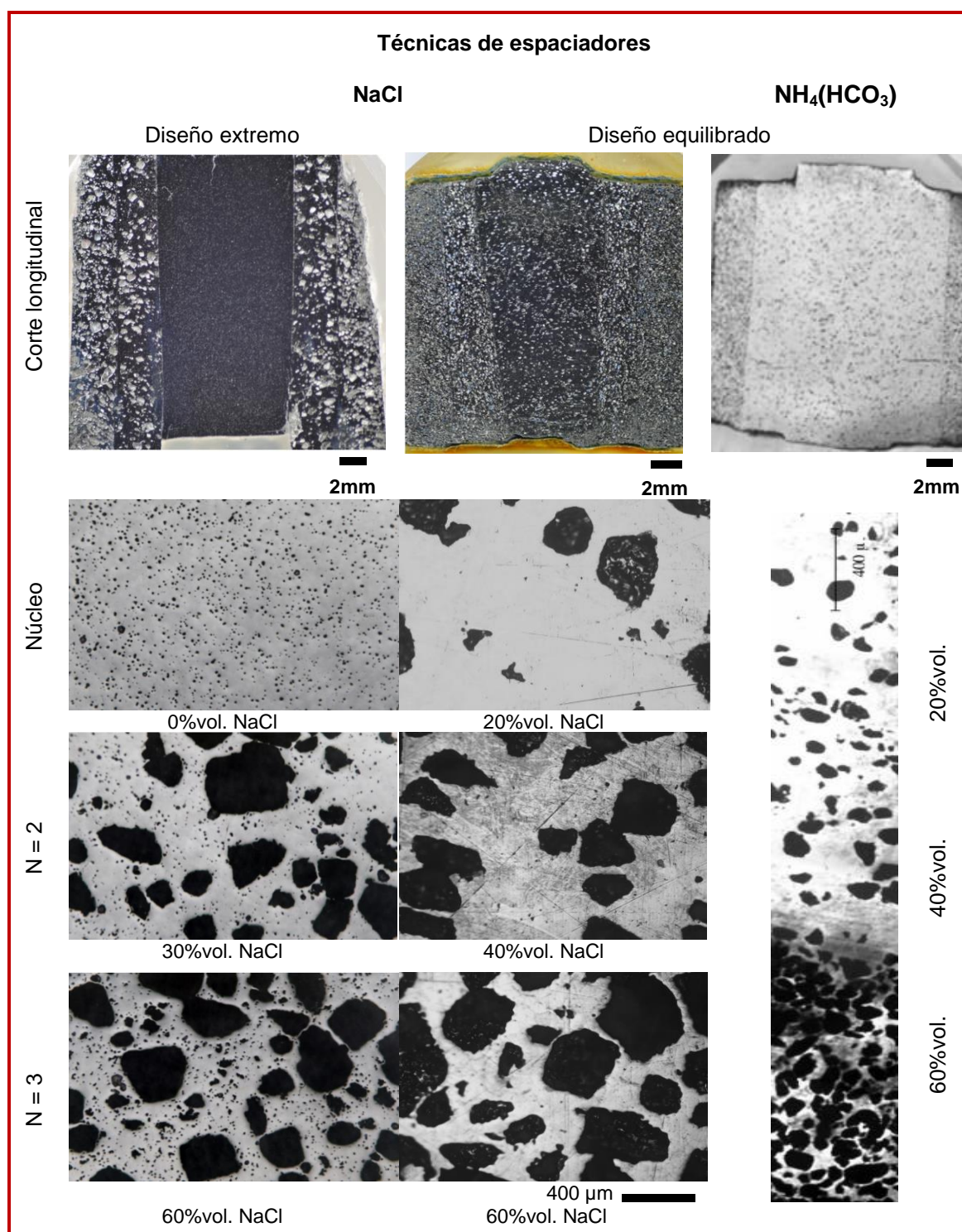


Figura 3.36. Micrografías de la porosidad obtenida en los diseños (extremo y equilibrado) con gradiente radial fabricados con espaciadores, indicando el contenido empleado en cada capa.

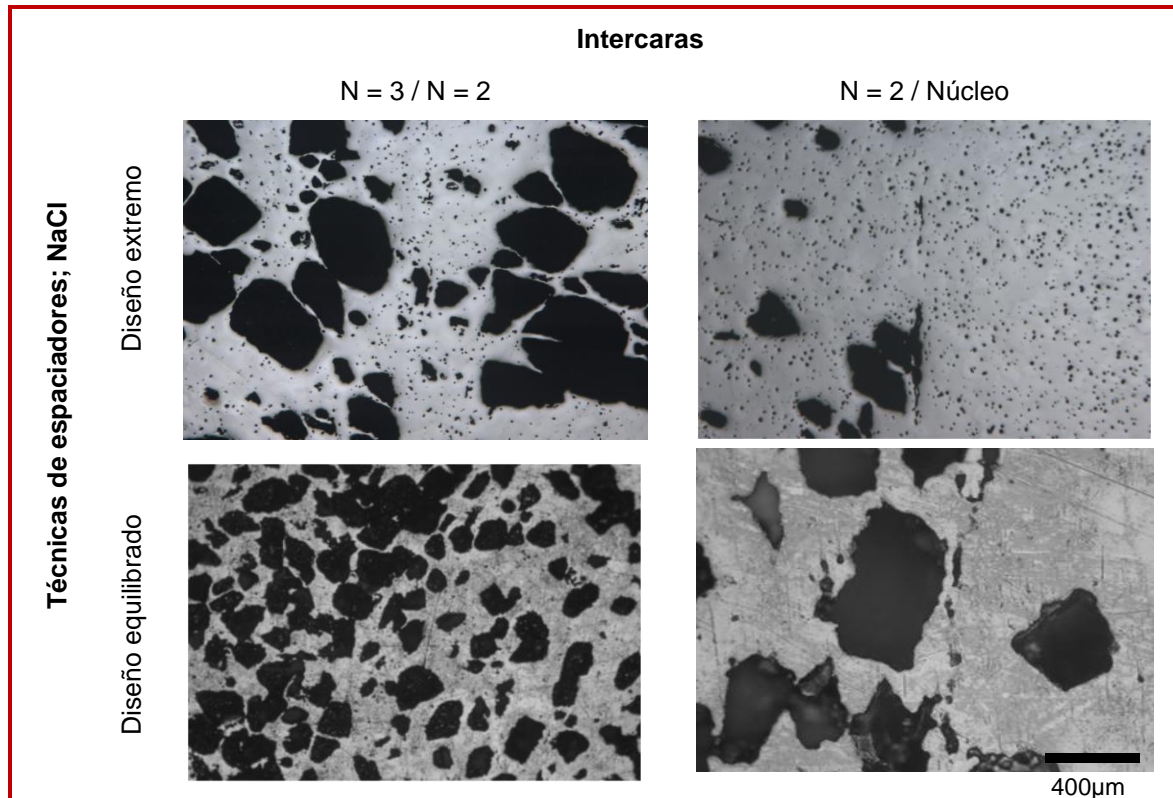
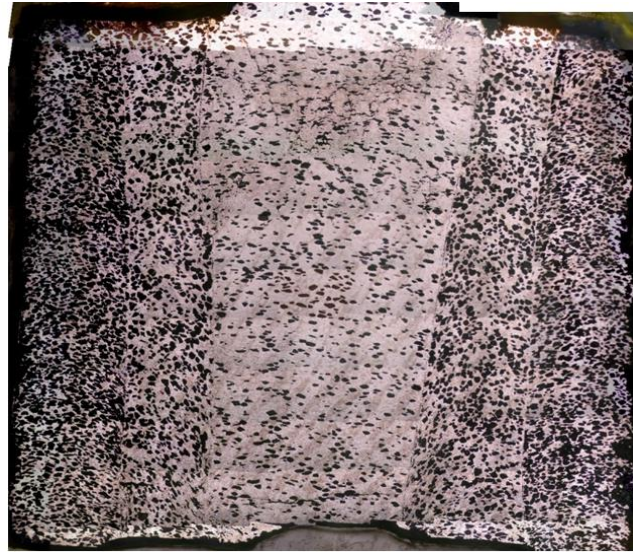


Figura 3.37. Micrografías realizadas en las intercaras entre las tres zonas de los dos tipos de diseños fabricados con la técnica de espaciadores (extremo y equilibrado).

Diseño equilibrado de porosidad gradiente radial en Ti c.p con espaciadores de NaCl

Sección longitudinal



1mm

Sección transversal



1mm

Micro-tomografía de un cuadrante de la S. Trans.

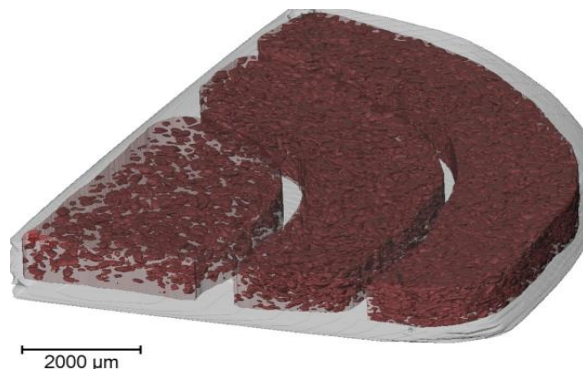


Figura 3.38. Collage de micrográficas en corte longitudinal y transversal, se aprecia la variación de porosidad en dirección radial. Representación en 3D de la porosidad en un cuadrante transversal por micro-tomografía de Rayos-X.

En las Tablas 3.7 y 3.8 se recogen los valores de densidad, así como los parámetros característicos de la porosidad del diseño equilibrado (20/40/60 %vol.), implementando técnicas distintas: Arquímedes, análisis de imágenes y micro-tomografía de Rayos-X en 3D. Además se comparan los dos tipos de espaciadores, cloruro sódico y bicarbonato de amonio. Por su parte, en la Tabla 3.9 se resume el comportamiento mecánico de los compactos porosos empujando la técnica de ultrasonidos (módulo de Young dinámico) y el ensayo de compresión uniaxial. Los resultados de rigidez y límite de fluencia han sido calculados considerando la rigidez de la máquina de ensayos y siguiendo los pasos de la norma específica para materiales porosos (215).

Tabla 3.7. Valores de densidad y parámetros evaluados para caracterizar la porosidad de los cilindros con porosidad gradiente radial fabricados por la técnica de espaciadores. **Nota:** diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia del tipo de espaciador y la técnica de medida.

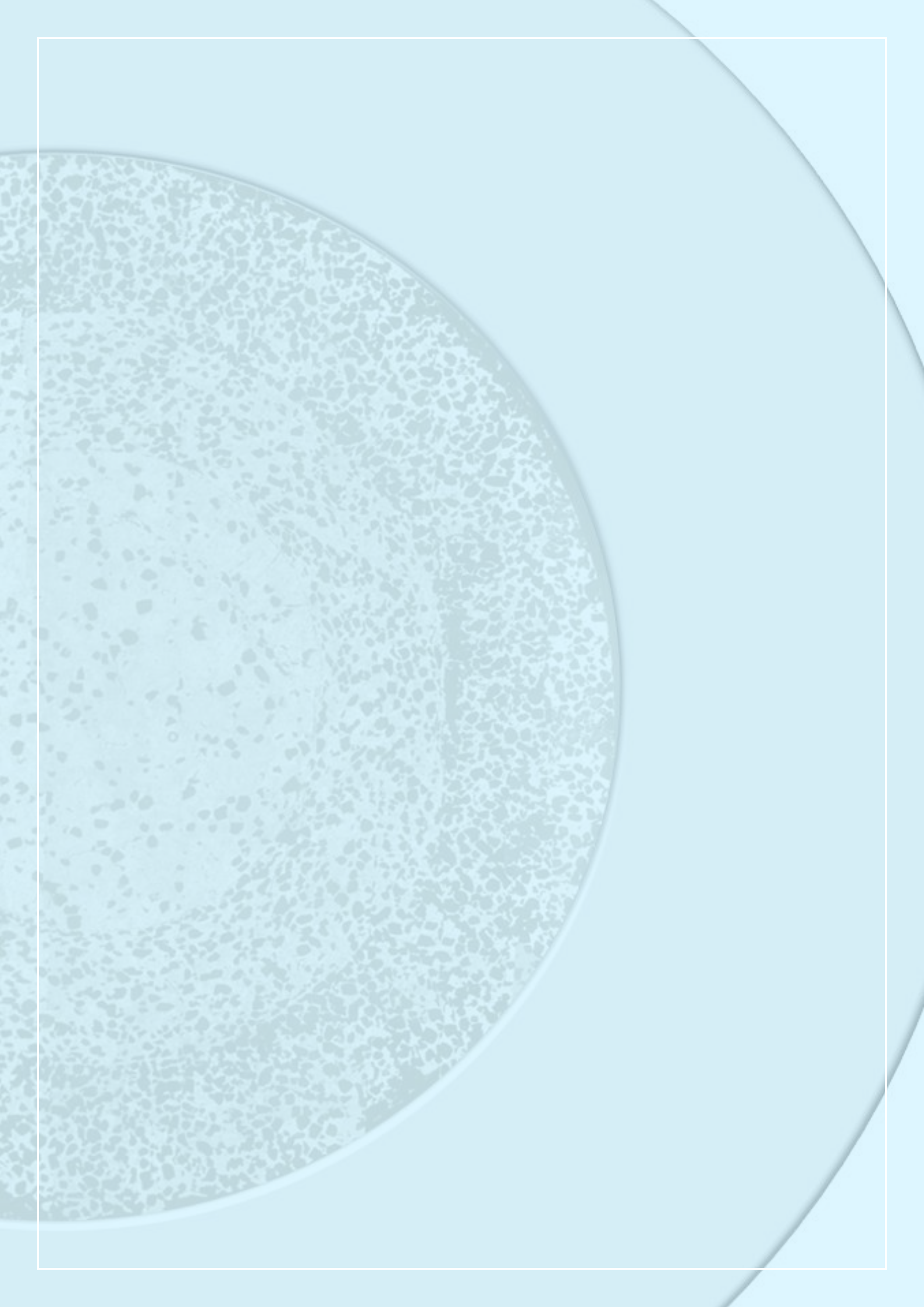
Técnica de espaciadores con diseño equilibrado (20/40/60 %vol.)										
Método Arquímedes							Análisis Imagen			
ρ (g/cm ³)		P. Interco. (%)		P. Total (%)				D_{eq} (μm)		
NaCl	NH ₄ (HCO ₃)	NaCl	NH ₄ (HCO ₃)	NaCl	NH ₄ (HCO ₃)	NaCl	NH ₄ (HCO ₃)	NaCl	NH ₄ (HCO ₃)	
núcleo	2,9 ± 0,1	2,7 ± 0,1	39,6 ± 2,1	32,7 ± 1,7	42,7 ± 1,8	39,6 ± 1,6	14,5 ± 1,5	16,8 ± 1,7	142 ± 69	
							38,3 ± 1,2	23,7 ± 0,7	120 ± 49	
	57,5 ± 2,1	54,1 ± 1,9	94 ± 29	62 ± 19						
	N = 3	N = 2								

Tabla 3.8. Caracterización la porosidad de los cilindros fabricados por la técnica de espaciadores con NaCl mediante Micro-tomografía 3D. **Nota:** diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia de la técnica de medida.

	Técnica de espaciadores con diseño equilibrado (20/40/60 %vol. NaCl)	
	Micro- tomografía 3D	
	P. Total (%)	D_{eq} (μm)
núcleo	10,5 ± 3,2	163 ± 71
N = 2	26,9± 5,8	134 ± 53
N = 3	41,2 ± 8,1	117 ± 49

Tabla 3.9. Comportamiento mecánico de los cilindro con porosidad gradiente radial fabricados implementando la técnica de espaciadores. **Nota:** diseño equilibrado 20/40/60 %vol., influencia del tipo de espaciador y la técnica de medida.

Técnica de espaciadores con diseño equilibrado (20/40/60 %vol.)								
Técnicas ultrasonidos					Ensayo compresión uniaxial			
E_d (GPa)		E_d (GPa)		E_c (GPa) – incluye rigidez de la máquina		σ_y (MPa)		
NaCl	NH ₄ (CHO ₃)	NaCl	NH ₄ (CHO ₃)	NaCl	NH ₄ (CHO ₃)	NaCl	NH ₄ (CHO ₃)	
Núcleo	26,0 ± 1,4	32,3 ± 1,7	77,5 ± 1,2	70,2 ± 1,1	8,3 ± 1,9	11,5 ± 2,6	278 ± 18	312± 19
			31,5 ± 1,4					
			11,5 ± 1,4					
N = 2								
N = 3								



CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN

En el tercer capítulo se abordó un resumen global de los resultados obtenidos, los cuales serán discutidos en el presente Capítulo 4, en el mismo orden en que se expusieron los resultados, para facilitar la comprensión del lector:

3. Gradiente longitudinal de porosidad:

- a) *por ruta PM a bajas presiones y límites*
- b) *por ruta de espaciadores*

4. Nuevo dispositivo para la obtención de gradiente radial de porosidad: diseño fabricación e implementación del mismo

- a) *por ruta PM a bajas presiones y límites*
- b) *radial por ruta PM y espaciadores*

4.1. GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD

4.1.a. PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

4.1.a.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

Siguiendo las rutas estudiadas en la optimización del proceso para la obtención de un gradiente longitudinal, la presencia de cera observada en la ruta 1 tras la compactación viene del uso de la misma para lubricar las paredes de la matriz y el punzón de compactación porque se había empleado en el protocolo de los trabajos previos de PM convencional en la fabricación de muestras cilíndricas de porosidad homogénea. Sin embargo, en la fabricación de muestras cilíndricas con porosidad gradiente dificulta una buena unión entre las capas en las muestras en verde y favorece la separación de las mismas

durante la sinterización (ver Figura 3.3.a, 3.3.b y 3.3.c). Para evitar este problema, se decidió eliminar la lubricación de la pared de la matriz, dando lugar así a la ruta 2. Su eliminación significó una mejora cualitativa en la adherencia entre las capas y la prevención de la aparición de grietas por esta causa tras la sinterización posterior.

Sin embargo, esto no fue suficiente para lograr una transición adecuada en la intercara con mayor presión de compactación entre las primeras capas (1 y 2), lo que indicó la necesidad de explorar otros factores de optimización tales como los que están relacionados con la etapa de sinterización. Así, en la ruta 3, la disminución de la velocidad de calentamiento en las rampas del sinterizado y el establecimiento de tiempos de permanencia a 400 °C y 800 °C proporcionaron más tiempo para la unión entre capas y redujeron los efectos de la diferente contracción entre ellas, mejorando aún más visiblemente la transición entre las capas con nula presión de compactación 3 y 4 (LS y LSSV).

Estos resultados, sugirieron la necesidad de nuevas modificaciones en el diseño para conseguir minimizar o eliminar los efectos de la diferente contracción entre las capas prensadas con mayor presión de compactación, dando lugar a la ruta 4. Esta hipótesis se ha fundamentado en el hecho de que en todas las rutas anteriores (ruta 1, 2 y 3), las capas superiores (LS y LSSV) con nula diferencia en su presión de compactación entre ellas (no así de la porosidad en verde), mostraban una mejor integridad estructural. Para ello, en esta ruta, al pasar de un diseño de 4 a 6 capas, se redujo el gradiente de porosidad entre las capas prensadas de las muestra en verde y, al mismo tiempo, la consiguiente diferencia de contracción durante la sinterización, lo cual obtuvo una mejora de la calidad final en la unión de las capas de las intercaras.

Finalmente, en la ruta 5, partiendo de la misma idea desarrollada en la ruta 4, se continuó con el diseño de 6 capas y presiones intermedias para mejorar la integridad estructural de las intercaras, se aumentó la temperatura de sinterización de 1000 °C a 1100 °C en busca de mejorar la calidad final de las intercaras. El aumento de temperatura de sinterización mejora la difusión en estado sólido, lo que da lugar a una mejor unión entre las capas. Asimismo, su consiguiente menor porosidad tras el sinterizado precisó de la reducción de las

presiones de compactación empleadas para obtener porosidades similares a las obtenidas tras la ruta 4 en cada capa. Adicionalmente, esta reducción de las presiones de compactación conllevó un menor gradiente de presiones y dio lugar a muestras, tanto en verde como sinterizadas, con una mayor calidad en términos de integridad estructural, adhesión y transición de intercaras, muy superiores a todas las rutas anteriores.

4.1.a.2. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

Método de Arquímedes y análisis de imagen

En general, la buena aproximación entre el resultado teórico, calculado a partir de experiencias previas con muestras monolíticas en las condiciones de cada capa y una regla de mezclas, y el experimental de los valores de la porosidad total, puede ser indicativo de una buena metodología y viabilidad del proceso de fabricación. Asimismo, la variación de porosidad gradiente a lo largo de la longitud de las muestras y los valores de porosidad obtenidos por capas mediante análisis de imagen (véase Figuras 3.5 y 3.6) confirman el éxito del concepto de diseño con porosidad gradiente longitudinal planteado y obtenido.

La falta de unión en las intercaras en las muestras de la ruta 4 estaría asociada a una mayor diferencia de presiones de compactación entre las capas adyacentes, y en consecuencia mayor variación de la porosidad resultante en verde, así como de tensiones residuales después de salir la muestra de la matriz, y a una temperatura de sinterización más baja (1000°C). La importancia de utilizar cambios suaves en las presiones de compactación entre capas, se puede observar claramente en la buena unión en las intercaras 4-5 y LS-LSSV de la propia ruta 4. Cuanto mayor sean las diferencias de las presiones de compactación entre capas adyacentes, mayor serán las diferencias de porosidad y mayores diferencias en la contracción durante la sinterización. Asimismo, la menor temperatura de sinterización promueve peores uniones en las intercaras.

En la ruta 5, la significativa mejora conseguida se debe fundamentalmente a dos hechos:

1. La mayor temperatura de sinterización (1100 °C) permitió el empleo de presiones más bajas para obtener la misma porosidad de diseño en cada capa. Así, las diferencias de presión de compactación entre las capas adyacentes se redujeron claramente frente a las de la ruta 4 (capas 3-4, 19,25 MPa vs. 73,9 MPa; capas 2-3, 25,6 MPa vs. 31,6 MPa y capas 1-2, 25,6 MPa vs. 32,5 MPa, respectivamente). Esto tuvo como consecuencia la obtención de una menor diferencia de porosidad entre capas adyacentes, lo cual implica una diferencia menor de contracción entre las capas durante la sinterización, así como menores tensiones residuales, y por tanto, la obtención de las intercaras con mejor calidad.
2. Una temperatura de sinterización más elevada implica una mejor adhesión entre las capas (Figura 3.6). Esto tendrá como consecuencia la mejora de la respuesta mecánica de las muestras con porosidad gradiente longitudinal de la ruta 5 frente a la ruta 4 y será discutido más adelante.

Respecto a los valores obtenidos en los parámetros morfológicos de los poros podemos decir lo siguiente:

1. La Figura 3.7.a, muestra como el parámetro D_{eq} , tiene el carácter gradiente longitudinal de las muestras, lo cual se ve confirmado por el gradual y continuo crecimiento de éste. Esta tendencia, valida en cierta medida el concepto de diseño de porosidad gradiente longitudinal y el proceso de fabricación. La diferencia de los valores de D_{eq} en las capas de menor presión de compactación entre ambas rutas, indica la existencia de sensibilidad a la temperatura de sinterización.
2. En la Figura 3.7.b, los valores menores del factor de forma (F_f) en la ruta 5 (1100 °C), sugieren que estas muestras exhibirán una mejor resistencia mecánica que las de la ruta 4 (1000 °C), especialmente en las capas de mayor porosidad y fragilidad (LS y LSSV), donde la diferencia del factor de forma entre ambas rutas son mayores. Por otro lado, valores prácticamente constantes, indica una sensibilidad despreciable de este factor a las diferentes presiones de compactación aplicadas. A pesar de tener una pendiente menor que la tendencia de

D_{eq} , la tendencia gradual de este parámetro F_f , a lo largo de la muestra, también es indicativo de la efectividad del diseño gradiente.

3. La Figura 3.7.c, muestra como en la ruta 4, menores variaciones del parámetro λ es un indicio de menor sensibilidad a la presión de compactación empleada. Desde el punto de vista mecánico, las muestras fabricadas por la ruta 5 deberán presentar mejor respuesta que las de la ruta 4, lo cual es esperable dado que los valores de λ son mayores en las muestras de la ruta 5, en todas las capas salvo en las dos últimas (LS y LSSV) donde se invierte la tendencia.
4. Por último, la Figura 3.7.d muestra la tendencia general en ambas rutas de aumentar el factor de contigüidad del poro, C_p , conforme disminuye la presión de compactación empleada. Los valores obtenidos de este factor son muy superiores en la ruta 4 que en la ruta 5. Este comportamiento es acorde a los valores de porosidad interconectada obtenidos (véase Figura 3.5).

A la vista de los resultados de la caracterización de los parámetros morfológicos de los poros, podemos indicar que es previsible esperar un mejor comportamiento de respuesta mecánica en las muestras de la ruta 5 (1100 °C), que las de la ruta 4 (1000 °C), lo cual se tratará en el siguiente apartado.

4.1.a.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayo de Compresión y Técnicas de Ultrasonido

La curva del ensayo de compresión correspondiente a la ruta 4, muestra un crecimiento inicial no continuo, que se explica por pequeños saltos de carga iniciales debido a la falta de adhesión de las intercaras y la alta porosidad (véase Figura 3.8). Es una respuesta inicial típica de sólidos altamente porosos.

A pesar de tener por ambas rutas un valor de rigidez similar, hay una diferencia importante en la respuesta mecánica, especialmente en el límite elástico. Este comportamiento puede ser explicado en términos de la influencia de tres factores diferentes: porosidad total e interconectada (global y por capas), integridad de la intercara y parámetros morfológicos de la porosidad. A

partir de la porosidad global de las muestras es evidente que las diferencias observadas en cada ruta de procesamiento (Figura-3.5) son acordes con las curvas tensión-deformación: tanto la porosidad total como interconectadas globales y por capas son mayores siempre en la ruta 4 (1000 °C), que en la ruta 5 (1100 °C). Esta tendencia está directamente relacionada con la buena respuesta mecánica de las muestras de la ruta 5. También se puede establecer una relación directa entre la resistencia mecánica y la integridad estructural de las intercaras: en la ruta 4, las muestras presentan una peor adhesión en las intercaras (ver Figura 3.6) y esto se muestra como un defecto en el ensayo de compresión. Estos defectos, se muestran claramente en la respuesta elástica y plástica de las curvas tensión-deformación.

Finalmente los parámetros morfológicos de la porosidad presentan una relación con las propiedades mecánicas en cada caso:

1. Los valores del diámetro equivalente son coherentes con el comportamiento de la resistencia mecánica (capas 1-4 valores similares en ambas rutas, capas 5-6 valores más altos en la ruta 4 y peor respuesta mecánica en la ruta 4).
2. El factor de forma de los poros es parcialmente coherente con la respuesta mecánica (capas 1-4, en la ruta 4 son ligeramente superiores y por tanto las muestras más frágiles, mientras que en capas 5-6 en la ruta 5 son mayores).
3. La distancia media entre poros fue mayor en todas las capas de las muestras de la ruta 5, a excepción de las capas 5-6, lo cual puede ser asumido como favorable para aumentar la resistencia mecánica.

Respecto a la rigidez resultante de las curvas de tensión-deformación, hay que señalar que ambos tipos de muestras presentan una respuesta elástica similar. Además, se realizaron cálculos indirectos del módulo de Young, utilizando el modelo de Nielsen (incluyendo parámetros experimentales porosidad) que confirman el carácter gradiente de las muestras con respecto a la rigidez. Debe tenerse en cuenta que el comportamiento del módulo de Young a lo largo de las muestras tiene una relación directa con el porcentaje de porosidad de cada capa, lo que verifica la fuerte sensibilidad de módulo de

Young respecto al porcentaje de porosidad. Cabe destacar que los resultados de módulo de Young obtenidos en las muestras de la ruta 4 oscilan entre 75 GPa en la capa superior (más rígida y más adecuada para el contacto con la corona, en la hipótesis de aplicación de prótesis dental) y 24 GPa en la capa inferior (menos rígida y más adecuada para un posible contacto con hueso cortical).

Resumiendo los resultados de la caracterización y los ensayos mecánicos se puede destacar lo siguiente: las propiedades mecánicas de las muestras por ambas rutas son acordes a las características de porosidad y microestructurales, siendo la ruta 5 en la que se obtuvieron las muestras con mejor equilibrio mecánico, entendiendo este como un límite elástico adecuado y un módulo de Young razonablemente bajo, para posibles aplicaciones en biomedicina de implante dentales.

4.1. b. TÉCNICAS DE ESPACIADORES

4.1.b.1. OPTIMIZACIÓN DE DISEÑOS Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

Se han estudiado combinaciones de gradiente longitudinal con diseños de tres capas, tanto simétricas como no simétricas: tres diseños específicos para bajo contenido global (35%, 40% y 45%) de NaCl y tres para alto contenido global (55%, 60% y 65%) de NaCl. La distribución de NaCl se eligió para mejorar la interconectividad a fin asegurar el requerimiento de crecimiento del hueso hacia el interior del implante.

El proceso de eliminación de la sal descrito en las curvas de las Figuras 3.11.a y 3.11.b mostró la existencia de dos conjuntos de curva diferentes para los 6 diseños gradientes fabricados. Las características más importantes que se observan en estas curvas son:

1. Cuanto mayor fue la proporción de NaCl en las muestras, más rápida fue también la eliminación de esta, lo cual es una consecuencia directa de la alta porosidad interconectada asociada a un mayor contenido de espaciador; esto es una consecuencia directa de la mayor interconectividad de la porosidad con el incremento del contenido de espaciador.

2. De la existencia de dos conjuntos de curvas se puede apreciar que: un conjunto corresponde a las disoluciones más rápidas de sal y a las muestras de mayor contenido global de espaciador (diseños 50/70/50, 70/60/50 y 70/50/70, con una masa media relativa de 57%) y otro conjunto que corresponde a las disoluciones más lentas de la sal y a las muestras de menor contenido global de la misma (diseños 30/50/30, 50/40/30 y 50/30/50 con una masa media relativa de 75%). En general, la masa media relativa experimental de todos los diseños tras el proceso de disolución del NaCl alcanzó el valor medio o fue ligeramente menor que la masa media relativa teórica correspondiente (-0,8%). Además, cuanto mayor fue el contenido inicial de sal, menor fue la masa relativa experimental.
3. La evaluación detallada de los parámetros morfológicos de la porosidad ayudó a comprender este comportamiento; este aspecto se discute más adelante.
4. Una confirmación de la relación directa entre el contenido inicial de NaCl y la velocidad de disolución, se muestra en la Figura 3.11.c.; téngase en cuenta que las curvas de 30 y 50% en volumen de NaCl (82,9 y 67,5% en peso de Ti, respectivamente) para la porosidad de las muestras monolíticas aparecen arriba y por debajo de las curvas de porosidad de los diseños gradiente 30/50/30 (77,8% en peso de Ti) y 50 / 30/50 (72,6% en peso de Ti), respectivamente. Una vez más, a concentración inicial de NaCl menor, la velocidad de disolución es menor, lo que se asocia con una menor porosidad interconectada; observe también que la porosidad de las muestras monolíticas exhibe la misma tendencia general que las muestras con diseño porosidad gradiente.

4.1.b.2 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

Método de Arquímedes y análisis de imagen

En principio, cabe esperar que tanto la porosidad total como interconectada dependan del contenido del espaciador y la presión de compactación, lo cual se confirma en la Figura 3.13. En ella se observa que cuanto mayor fue el contenido de espaciador, la porosidad total e interconectada fueron superiores. Además, la diferencia entre ambos tipos de porosidad fue mayor cuanto menor era el contenido global de sal, como era de esperar. Esto explica la mayor velocidad de la eliminación de la sal observada en la Figura 3.11, para el conjunto de muestras de alto contenido global de sal. Por otro lado, se observa que la presión de compactación no influye significativamente en la porosidad resultante, lo cual puede ser explicado considerando que el aumento de presión de compactación se emplea principalmente en la deformación plástica de la matriz de Ti. La similitud de los valores de porosidad en el rango de presiones empleado (600 y 800 MPa) puede indicar también, que se ha trabajado por muy debajo del umbral de presiones que puedan influir en un claro aumento de la porosidad interconectada, debido a un fenómeno inducido de coalescencia entre las partículas espaciadoras. Finalmente, esta aparente insensibilidad al cambio de presión de compactación en las curvas de disolución de la sal es acorde a la insensibilidad observada en los resultados de porosidad total e interconectada.

Por otro lado, analizando cualitativamente la Figura 3.14, se observa que un alto contenido global de NaCl en las muestras está relacionado con una alta porosidad interconectada tras su eliminación. La alta porosidad interconectada implica una pobre integridad estructural, que se hace evidente en el colapso observado en el diseño 70/50/70 compactado a 600 MPa. La falta de integridad estructural en las muestras será discutida más adelante, en el apartado de comportamiento mecánico.

Los resultados del análisis de imagen respecto a la porosidad se presentaron en la Figura 3.15.a y cabe destacar dos fenómenos:

1. Un alto contenido en NaCl limitó los mecanismos de transporte de masa durante la sinterización y, por tanto, la reducción de la porosidad es baja, lo que explica que los valores experimentales estén cerca de los valores de diseño.

2. El aumento de la presión de compactación, como era de esperar, disminuyó la porosidad, lo que se añade al efecto anterior.

Además, la intercara tiene un claro papel en una buena transición entre diferentes porosidades entre capas adyacentes, mitigando las diferencias y consiguiendo un diseño gradiente satisfactorio.

Los valores del factor de forma y la distancia media entre poros (F_f y λ), aumentan cuando el contenido global de sal de los diseños y al mismo tiempo, la presión de compactación disminuyen. Las Figuras 3.15.b y 3.15.c, muestran estas tendencias que pueden ser explicadas por la alta disponibilidad de partículas de NaCl para aglomerarse e unirse en las muestras de alto contenido global de NaCl. Este efecto también se puso de manifiesto en una más rápida disolución de la sal para el conjunto de muestras de alto contenido (véase Figura 3.11). Además, el hecho de que la geometría de los poros sea más irregular es acorde a la típica irregularidad de las partículas de NaCl empleadas como espaciador. Sin embargo, la tendencia que mostró el parámetro λ en el caso de alto contenido en NaCl fue contraria, pues el efecto de coalescencia indujo la formación de poros más grandes pero más separados entre sí, como se observa en la Figura 3.15.d, en los valores del parámetro diámetro equivalente D_{eq} (Figura 3.15.c). Finalmente, hay que considerar que la disminución de F_f y λ , tendrá como consecuencia lógica la disminución de la resistencia mecánica (como será discutido más adelante).

Respecto a los resultados obtenidos en el parámetro diámetro equivalente (D_{eq}), se pueden establecer algunas relaciones:

1. Valores altos de D_{eq} correspondieron a grandes efectos de coalescencia. Además se obtuvo una reducción de F_f y λ , como se describió anteriormente.
2. El efecto de coalescencia, discutido en F_f y λ , en este caso tiene un efecto contrario, es decir, el D_{eq} aumentó cuando el contenido de NaCl y la presión de compactación aumentaron.
3. Un análisis detallado de la distribución del tamaño de poro determinó que, en el caso de las muestras de menor contenido global de sal, el 18,7% y el 12,45% de los poros (en el caso de 600 y 800 MPa, respectivamente), son mayores de 100 μm . Este porcentaje se

incrementó conforme aumentó el contenido de sal en los diseños. Este dato es importante, pues de acuerdo con Traini et al. (172), uno de los requisitos destacables del para el reemplazo del tejido óseo es la necesidad de tener una cantidad de poros suficientes con tamaño superior a 100 μm , para asegurar el crecimiento del hueso en el implante de Ti.

Finalmente, se puede prever que altos valores de D_{eq} tendrían relación con bajos valores de resistencia mecánica, como será discutido más adelante.

En resumen, la discusión realizada sobre los resultados de la caracterización de la porosidad sugiere que el mejor escenario para reemplazo óseo, desde el punto de vista mecánico, es el de los diseños de bajo contenido global de NaCl, que permite obtener muestras con porosidad total baja, altos valores de F_f y λ y bajos valores de D_{eq} . Es obvio que estos parámetros deberán equilibrarse con valores de rigidez global y rigidez gradiente adecuados (discutido en el siguiente apartado), así como el comportamiento biológico de las muestras.

4.1.b.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayo de compresión y Técnicas de Ultrasonido

Los peores resultados de los ensayos de compresión realizados (véase Figura 3.16) correspondieron a las muestras de alto contenido de NaCl, coincidiendo con lo observado en los dos conjuntos de curvas de velocidad de eliminación de sal (Figura 3.11) y con los valores de porosidad total (Figura 3.13). Teniendo presente esto, se puede decir que las muestras con alta porosidad global, 50% o más, no son técnicamente admisibles, debido a su pobre respuesta mecánica en el ensayo de compresión. Por lo tanto, y como era de esperar, los mejores diseños en respuesta mecánica fueron las correspondientes a bajo contenido global de NaCl, especialmente 30/50/30 y 30/40/50 a 800 MPa de presión de compactación, pues tienen límite elástico superior al del hueso cortical.

Del mismo modo, se muestra en la Tabla 3.5 que los diseños de bajo contenido global de NaCl tuvieron una mejor respuesta mecánica (altos valores

de E_d y σ_y). Los valores estimados tanto de E_d y σ_y , resultaron por encima de los valores experimentales, lo cual se atribuye al papel que juega la existencia de uniones de intercaras imperfectas. Algunos trabajos previos publicados (108), indicaban que el módulo de Young obtenido a partir de las curvas del ensayo de compresión era claramente inferior a los valores dinámicos obtenidos por técnicas de ultrasonidos. Estas diferencias podrían explicarse por las incertidumbres normales de las medidas obtenidas en el ensayo de compresión y por la reconocida mejor fiabilidad de las técnicas de ultrasonidos (123). Esta singularidad se reproduce en este trabajo.

La disminución de los valores de σ_y no es debida solamente al aumento de la porosidad, como se discutió anteriormente (Figura 3.15), sino que los valores decrecientes de F_f y λ y crecientes de D_{eq} tienen un papel verdaderamente importante en este comportamiento. Esto es un claro indicador de la consistencia entre los parámetros estructurales de los diseños gradientes y sus propiedades mecánicas. Por otro lado, teniendo en cuenta que los valores de σ_y fueron mayores para 800 MPa de presión de compactación que para 600 MPa, se han elegido los primeros como mejores diseños de porosidad gradiente pues tienen mejor respuesta mecánica. De la misma manera, los diseños de alto contenido global de NaCl son causa de rechazo debido a la pobre integridad estructural que mostraron en el ensayo de compresión, conforme a lo discutido sobre la Figura 3.14.

En la Figura 3.17, se recoge la variación del módulo de Young dinámico con la porosidad total de los compactos sinterizados. Dichos resultados corresponden a distintas condiciones de procesamiento (PM convencional y espaciadores) y distribución de porosidad (homogénea y gradiente), siendo el resultado de la presente Tesis y la investigación previa realizada por el Grupo de investigación APorosAs. Cabe destacar la necesidad de implementar rutas que permitan obtener rangos de porosidad entre 40-50% si se pretende reproducir el módulo de Young del tejido óseo cortical. En este contexto, los diseños de porosidad gradiente propuestos en esta Tesis, cumplen con este requisito biofuncional y biomecánico.

En resumen, a partir de los resultados de los ensayos de compresión y la técnica de ultrasonidos se pueden indicar las siguientes características más importantes:

1. En relación al módulo de Young del hueso cortical (20 GPa), el diseño de bajo contenido global de NaCl 50/30/50 se aproximó al valor buscado (23,3 GPa). Sin embargo, teniendo en cuenta el equilibrio deseado entre baja rigidez y resistencia mecánica suficientemente alta, es evidente que el diseño anterior presentó un deficiente límite elástico (136 MPa, véase Tabla 3.5).
2. Por lo tanto, con la finalidad de lograr dicho equilibrio es aconsejable seleccionar como adecuado el diseño 30/40/50 con 800 MPa de presión de compactación (con $E_d = 24,0$ GPa y $\sigma_y = 193$ MPa).

Por último, el análisis global de los resultados obtenidos en este trabajo ha permitido identificar el mejor escenario mecánico para muestras con porosidad gradiente longitudinal: este puede lograrse con bajo contenido global de NaCl, diseño no simétrico, y alta presión de compactación. Las condiciones deseadas se expresan en términos de resistencia mecánica, reducción adecuada del módulo de Young y porosidad gradiente longitudinal. Además del equilibrio mecánico, también se mostró bastante adecuado el equilibrio biofuncional, en términos de una esperada y buena osteointegración, asociada con el tamaño medio de los poros, que garantizaría el crecimiento del hueso.

4.2. DISEÑO, FUNCIONAMIENTO E IMPLEMENTACION DE NUEVO DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD

La fabricación e implementación de un sistema novedoso de compactación diferenciada para obtener materiales con gradiente de porosidad radial es uno de los resultados más relevantes de esta Tesis Doctoral. Si bien la invención se ha desarrollado como herramienta para la fabricación de piezas que “repliquen” la estructura jerárquica de los tejidos óseos, este desarrollo se puede extender a otras aplicaciones que requieren de materiales con porosidad radial, destacando las piezas auto lubricadas, sistemas de captación de CO₂, substratos para catálisis, disipadores de calor de alta eficiencia y las pastillas de combustible nuclear irradiado o gastado.

4.2.a. DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DEL DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN

El dispositivo de compactación diseñado y descrito en el capítulo anterior, puede ser usado tanto en pulvimetalurgia convencional como con la técnica de espaciadores, incluso combinándolas (ver Figura 4.1). El nuevo dispositivo diseñado es apto para conformar piezas con dos capas concéntricas y hasta, teóricamente, un total de N capas. Sin embargo, la viabilidad real de fabricación y funcionamiento del dispositivo, dependerá de la combinación de varios factores, entre los que se encuentran: 1) área y altura de la columna de polvo que se desea comprimir en cada etapa, 2) naturaleza y morfología del polvo y/o mezcla empleada (fluidez y compresibilidad), 3) materiales, espesor de pared y altura de los punzones (resistencia mecánica: pandeo y/o deformación, así como su resistencia al desgaste: pérdida de tolerancias), 4) capacidad del equipamiento de compactación, y 5) implementación de una compactación unidireccional o bidireccional. En este contexto, se propone un rango de cotas de los compactos: 1) diámetro exterior mínimo de 6 mm y máximo de 300 mm, y 2) se establece como recomendación general, emplear espesores en cada capa ≥ 2 mm. Por su parte, se pueden fabricar compactos

en forma de discos de 2 mm de altura, así como espesores mayores típicos de piezas PM.

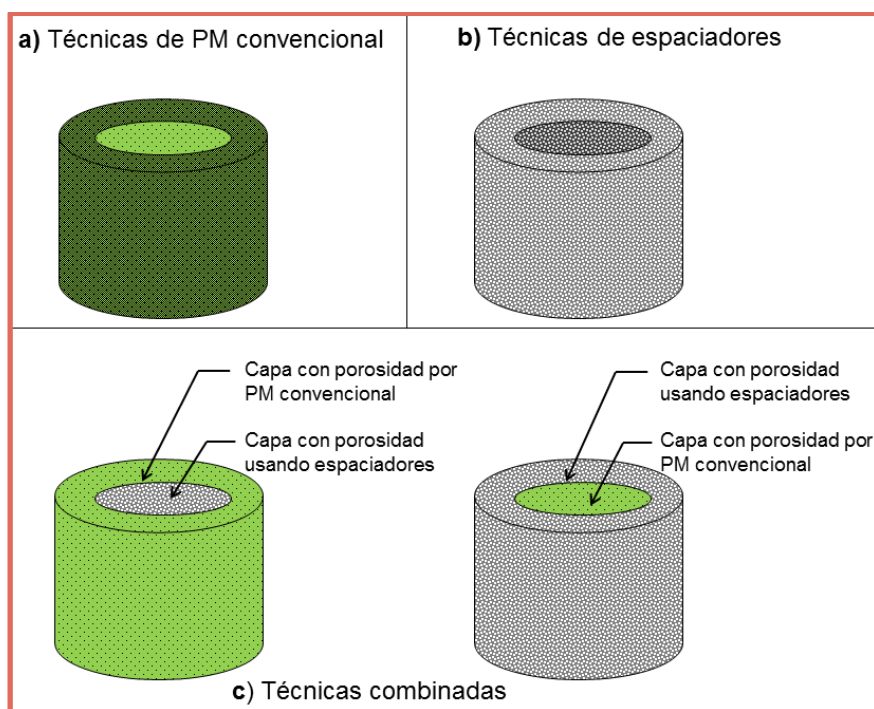


Figura 4.1. Esquemas de diseños cilíndricos de 2 capas concéntricas con diferente porosidad usando: **a)** pulvimetalurgia convencional, **b)** técnica de espaciadores, **c)** pulvimetalurgia convencional en una capa y espaciadores en la otra.

El sistema de compactación propuesto permite obtener piezas con una porosidad radial controlada y discreta, variando la porosidad de las capas de forma creciente, decreciente, simétrica y asimétrica (Figura 4.2). El éxito del diseño de un gradiente de porosidad planteado por un fabricante estará marcado por la consecución del mismo, siempre garantizando la integridad estructural de la pieza. Este reto dependerá de las diferentes variables involucradas en el proceso de fabricación: 1) polvos, aditivos y/o espaciadores (naturaleza, proporción, tamaño y morfología), 2) etapa de prensado (magnitud y dirección), 3) eliminación del lubricante y/o espaciadores (recomendándose procesos relativamente lentos), y 4) etapa de sinterización (seleccionar rampas de calentamiento suaves, con estadios de mantenimiento previos a alcanzarse la temperatura y el tiempo de sinterización, pautas encaminadas a garantizar una buena calidad de los cuellos entre las partículas de polvo y una excelente adherencia entre las distintas zonas del compacto).

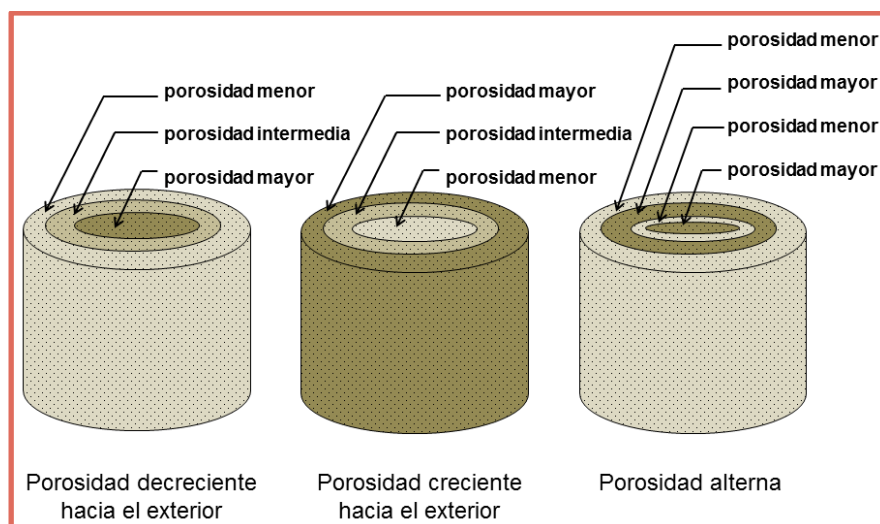


Figura 4.2. Ejemplos de variaciones en la porosidad en dirección radial para el caso de tres capas concéntricas decreciente o creciente hacia el exterior y cuatro capas concéntricas con porosidad alterna.

La transversalidad del desarrollo propuesto se sustenta en la versatilidad propia del dispositivo de compactación. El mismo es apto para prensar capas de familia de materiales distintos (metal, cerámica y compuestos), incluso pudiéndose combinar éstos con arreglos diferentes (ver Figura 4.3).

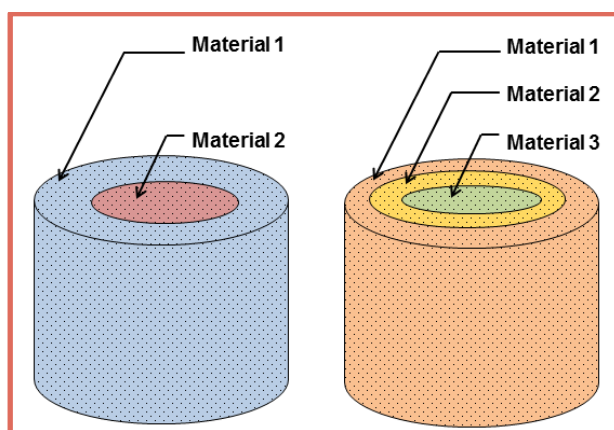


Figura 4.3. Variaciones genéricas en dirección radial de materiales empleados. Ejemplos de materiales: Ti comercialmente puro, TiAl_6V_4 , Alúmina, Circona, Óxido de Cerio.

Es significativo remarcar la importancia de la selección adecuada de las variables de proceso, siendo conscientes de la dificultad de alcanzar una buena unión entre capas muy distintas (ej. metal/cerámica). En este contexto, es muy recomendable elegir materiales con coeficientes térmicos “compatibles”,

presiones de compactación, en zonas contiguas, acordes al grado de compresibilidad de cada tipo de polvo, así como usar ciclos térmicos equilibrados y normalizadores.

La forma de las piezas con porosidad gradiente es otra de las potencialidades del dispositivo de compactación (ver Figura 4.4). Además, de las geometrías cilíndricas, también se pueden obtener prismas de base cuadrada, rectangular, triangular, poligonal e incluso formas con contornos irregulares (ej.: rueda dentada).

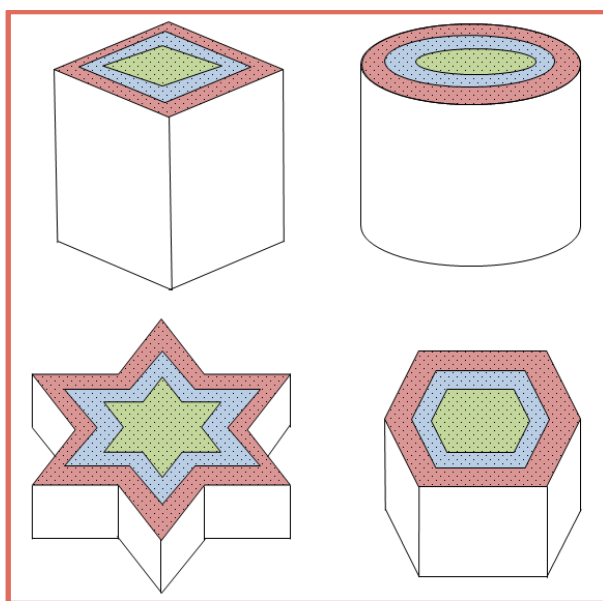


Figura 4.4. Ejemplos de variaciones en la geometría para el caso de 3 capas: prisma cuadrangular, cilindro, prisma con base de estrella y base pentagonal.

El dispositivo mostrado en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 permite aplicar presiones de compactación uniaxial de simple efecto. Sin embargo, el diseño propuesto en esta Tesis Doctoral es más ambicioso aún, pudiendo ser aplicado presiones de compactación uniaxial de doble efecto, siendo necesario en este caso un segundo juego de punzones (ver Figura 4.5).

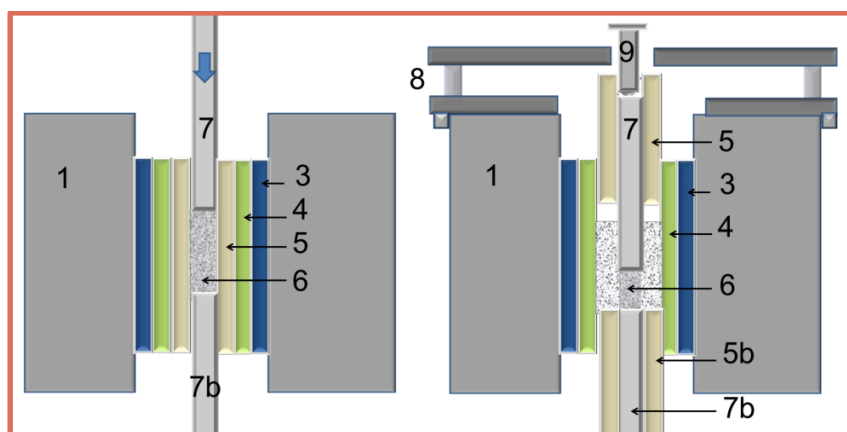


Figura 4.5. Sección longitudinal del dispositivo durante la compactación uniaxial con doble efecto del núcleo (imagen izquierda) y de capa 2 (imagen derecha), para el caso de cilindro con 4 capas concéntricas. 1) matriz; 2) punzón casquillo capa 4; 3) punzón casquillo capa 3; 4) punzón casquillo capa 2; 5) polvo o mezcla a compactar; 6) juego de punzón-núcleo; 7) y 7b) utillaje de centrado; 8) centrador.

Los componentes del dispositivo que soportan esfuerzos mecánicos (matriz, sufridera, punzones de compactación y utillaje de extracción) deben fabricarse de materiales de herramientas (aceros de alta resistencia, WC-Co, aceros rápidos, cerámicas, cermet, etc.) y someterse a los tratamientos térmicos que éstos requieran. Sin embargo, para el dispositivo de centrado puede utilizarse opciones más económicas (coste del material y del proceso de fabricación), siendo los aceros al carbono y las aleaciones de aluminio, unos excelentes candidatos.

4.2.b. IMPLEMENTACIÓN DEL DISPOSITIVO DE PRENSADO UNIAxIAL

La preparación del polvo o la mezcla de partida requieren de varias etapas dependiendo del estado del polvo, así como del uso de espaciadores y/o lubricantes (EBS). Inicialmente, se debe realizar una toma de muestra representativa de la distribución de partículas del polvo (columna de polvo), realizar el secado del mismo (110 °C durante 1h) y realizar el tamizado si se requiere acotar el tamaño de las partículas o el espaciador (mejora de propiedades mecánicas y/o requisitos biofuncionales). A continuación, se debe homogeneizar la mezcla (%vol. polvo + %vol. espaciador) durante 40 min; que

es el tiempo recomendado en esta Tesis Doctoral. La masa de polvo o mezcla que se emplea para fabricar el núcleo y el resto de capas del diseño radial, dependerá de varios factores, entre los que destacan: la fluidez, la densidad aparente y de golpeo de la mezcla correspondiente, las curvas de compresibilidad de las mismas, así como la altura y el espesor requerido tras la etapa de prensado y sinterizado (considerando contracciones entre un 6-8%).

La etapa de compactación secuencial del núcleo y las sucesivas capas de la pieza en verde requieren del uso de un sencillo, reproducible y efectivo dispositivo externo que garantice el centrado del gradiente radial. En la figura 4.7 se muestra, a modo de ejemplo, la vista de la cara superior de piezas fabricadas, con y sin el uso del sistema de centrado diseñado en esta Tesis Doctoral. Cabe resaltar, una vez más, la versatilidad del sistema de compactación empleado, donde se puede combinar rutas convencionales y con espaciadores.

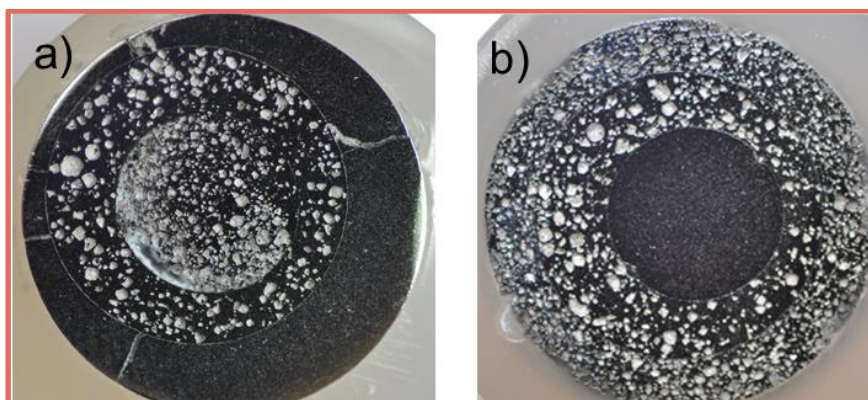


Figura 4.7. Caras superiores de cilindros con gradiente radial (decreciente y creciente): **a)** claro des alineamiento si no se emplea el sistema de centrado y **b)** grado aceptable de centrado, si se implementa el dispositivo propuesto en la presente tesis.

La integridad estructural de los compactos en verde es uno de los objetivos básicos que se persigue, hecho que corroboraría la efectividad del dispositivo de compactación y los protocolos de extracción (uso de un utillaje adecuado). En este ámbito, se ha comprobado la importancia de emplear velocidades de compactación y de extracción relativamente bajas, así como el utillaje adecuado para extraer la muestra en cada etapa del prensado (núcleo hasta la capa $N = i$). En la figura 4.8 se muestran tres casos de compactos que han experimentado daño (rotura, desconche, delaminación, etc.), producidos

por una mala elección de las condiciones de prensado y/o una extracción manual con el uso de un mazo.

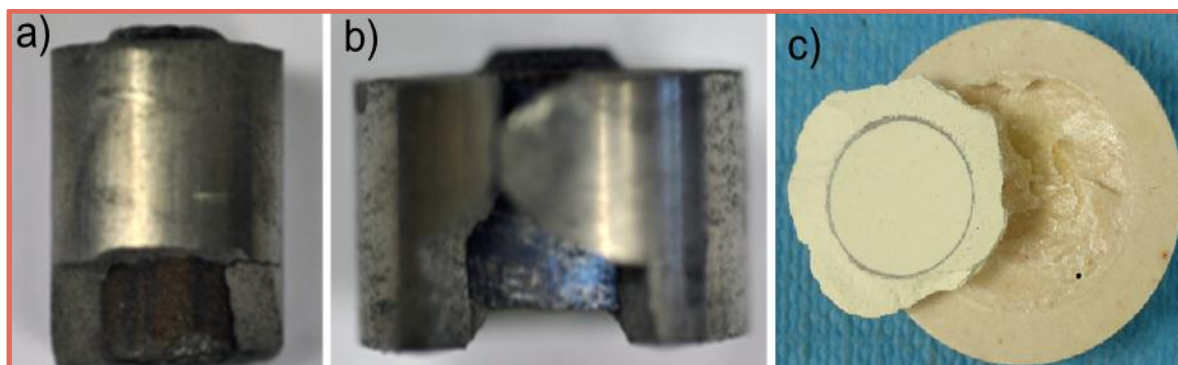


Figura 4.8. Piezas defectuosas: **a)** y **b)** Ti c.p. fabricado por PM convencional con extracción manual con martillo y rotura en $N = 2$ y $N = 3$, respectivamente; **c)** disco de óxido de cerio (EBS como espaciador) con desconche por una velocidad excesiva durante compactación y extracción en verde (uso del utillaje adecuado).

El uso de lubricante es controvertido. Por un lado, mejora la compactibilidad del polvo, mientras que la porosidad asociada a su empleo repercute negativamente en la resistencia mecánica. Su lenta y total eliminación es uno de los retos a conseguir. Este control es más crítico en nuestras piezas, considerando que en las zonas del compacto pueden variarse la presión de compactación, el tipo y tamaño de los polvos. La presencia de restos de lubricante en las intercaras dificulta la adherencia de éstas, genera una especie de efecto palanca, así como incrementa la porosidad y el daño en dichas uniones. En este contexto, los restos de lubricante tras la etapa de eliminación, terminan evacuándose inadecuadamente (rápidamente) durante la sinterización, generándose una porosidad y daño en las intercaras adicional. Por su parte, estos gases que se generan impiden que se alcance las condiciones de alto vacío, necesarias para una correcta sinterización del titanio, activándose con ello fenómenos de oxidación perjudiciales.

En la figura 4.9 se presentan algunos ejemplos de piezas defectuosas (secciones longitudinales y radiales de los cilindros con porosidad gradiente). El protocolo de eliminación del lubricante propuesto en esta Tesis Doctoral es adecuado y reproducible. Se emplean rampas de eliminación con mesetas (T y

t) que dependen de las curvas de descomposición del lubricante empleado [100 °C(2h), 300 °C(4h) y 500°C(4h)]. En las primeras experiencias (Figura 4.9) se emplearon velocidades de calentamiento más altas, no se emplearon mesetas intermedias y el tiempo de eliminación fue la mitad. El empleo de mesetas durante la rampa de calentamiento y un mayor tiempo de evacuación del lubricante permite: 1) una unión mejor entre las intercaras, asociada a la activación de fenómenos de difusión y mejor acomodo de las dilataciones de las capas contiguas, y 2) despreciable acumulación de poros y daño en las uniones de las zonas del compacto (presencia de intercaras suaves), asociada a la lenta y completa evacuación del lubricante.

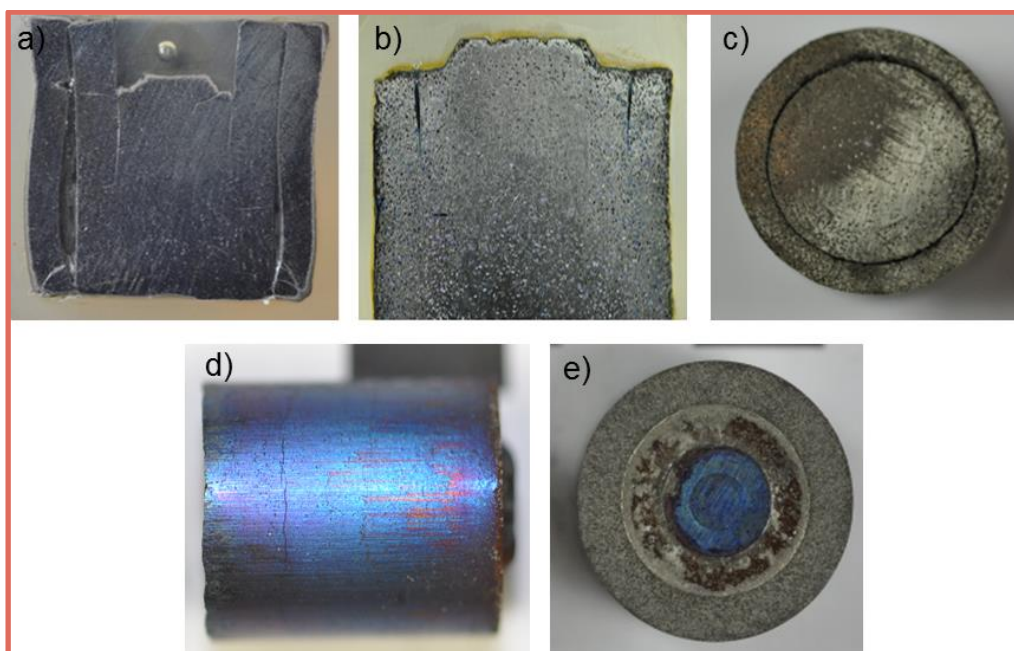


Figura 4.9. Defectos asociados a un incorrecto protocolo de eliminación del lubricante. PM (a, c) y espaciadores (b, d, e): **a)** pobre adherencia en todas las intercaras, **b)** pérdida de adherencia parcial entre N = 2 y N =3; **c)** nula unión de la capa externa del compacto; **d)** y **e)** tono azulado asociado a fenómenos de oxidación del Ti durante la etapa de sinterización.

La etapa de eliminación del espaciador, en su caso, es también muy importante en la consecución de la porosidad gradiente deseada, de modo que con ello no se comprometa la integridad estructural de las muestras. En esta Tesis Doctoral se han validado dos metodologías de eliminación del espaciador: empleando rutas térmicas [EBS y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$] e implementando

protocolos de disolución en agua destilada (NaCl). En la Figura 4.10 se recogen ejemplos de piezas en las que se observa colapso de la matriz porosa en verde, asociado a un proceso de eliminación inadecuado: EBS [500 °C (1h)] y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ [110 °C (2h)] y NaCl [agua a T(amb) y agitación (moderada)]. Las imágenes de esta figura contrastan con la excelente integridad estructural de las recogidas en el apartado de resultados (Figura 3.28 y 3.30).

En la Figura 4.11, se compara la efectividad del protocolo de disolución propuesto para piezas cilíndricas con porosidad homogénea (30 %vol. y 50 %vol. de NaCl) (108), aplicado en este caso a compactos con un gradiente radial [núcleo (20%vol.), N = 2 (40%vol.) y N = 3 (60%vol.)]. La curva de la pérdida de sal para el gradiente se encuentra entre las de los monolíticos, como cabría esperar considerando su %vol. total medio. Sin embargo, cabe destacar que la cinética de eliminación de la sal depende del %vol. del espaciador (grado de interconexión de los poros) y del papel de las intercargas (camino preferente para la penetración del agua y la salida de la NaCl disuelta). Note en este sentido, que la muestra con 50%vol. es la que experimenta una tasa de pérdida inicial mayor, mientras en el compacto gradiente se alcanza antes el estado estacionario de saturación. En este ámbito, el protocolo de eliminación [agua destilada a (45-55°C) y en reposo, reposición de la misma cada 2h y mínima manipulación de los compactos en verde] es efectivo (~93% de eliminación de la NaCl), sencillo, barato y reproducible, garantizando además la integridad estructural de los compactos con porosidad homogénea (108), gradiente longitudinal (214) y radial (216).

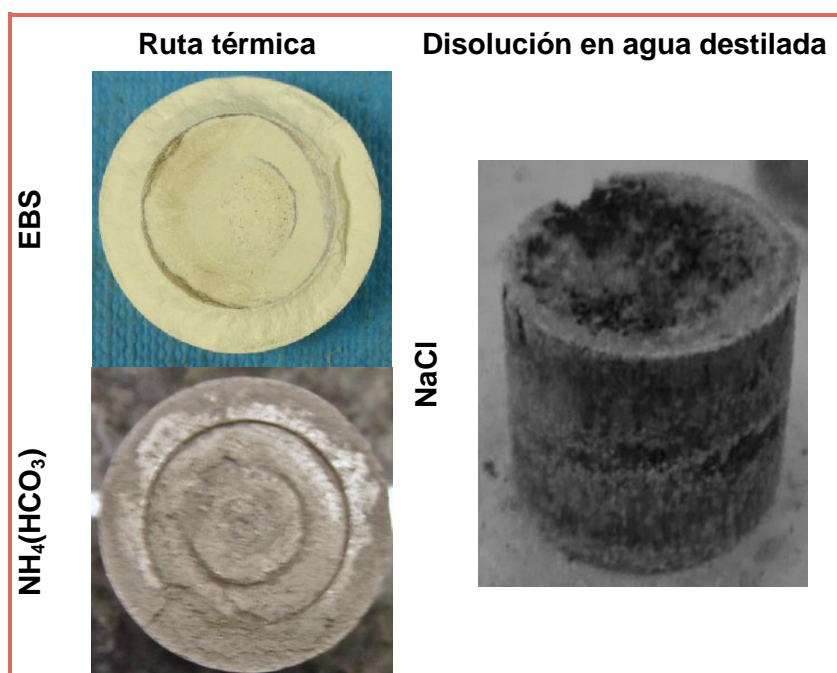


Figura 4.10. Imágenes de cilindros con defectos tras la eliminación del espaciador (desconche y colapso de la matriz porosa asociado a un brusco protocolo).

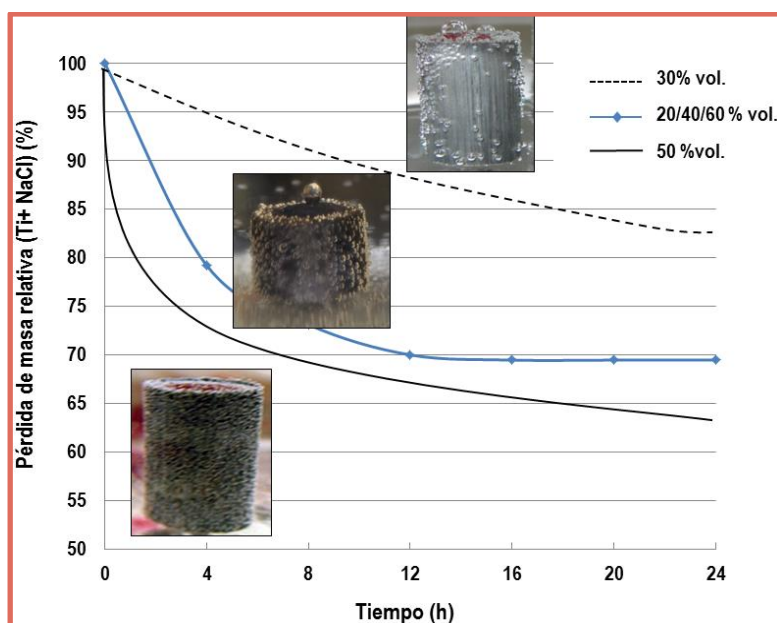


Figura 4.11. Comparación de la cinética de eliminación de la NaCl en el diseño gradiente equilibrado (20/40/60 %vol.) y los compactos con porosidad homogénea (30%vol. y 50%vol.) (108).

4.2.b.1. IMPLEMENTACIÓN DE RUTAS PULVIMETALÚRGICAS CONVENCIONALES

En la figura 4.11 se muestran detalles de la distribución de la porosidad obtenida con el dispositivo de compactación propuesto e implementado por ruta pulvimetalúrgica convencional. Además, se incluye, a modo comparativo, los contenidos y tamaños de poros en piezas monolíticas fabricadas con condiciones (P , T y t) de procesamiento semejantes (123). La integridad estructural y la calidad de las intercaras de los cilindros, así como la consecución del gradiente de porosidad radial (creciente y decreciente) en términos de % y tamaño de la porosidad total, corroboran la viabilidad del uso del dispositivo. Sin embargo, cabe destacar que tanto el contenido ($\leq 20\%$) como el tamaño de los poros ($\leq 15 \mu\text{m}$) obtenidos por rutas PM convencionales (rango de presiones evaluado) no permiten garantizar el equilibrio biomecánico (rigidez) y biofuncional (permitir el crecimiento del tejido óseo hacia el interior).

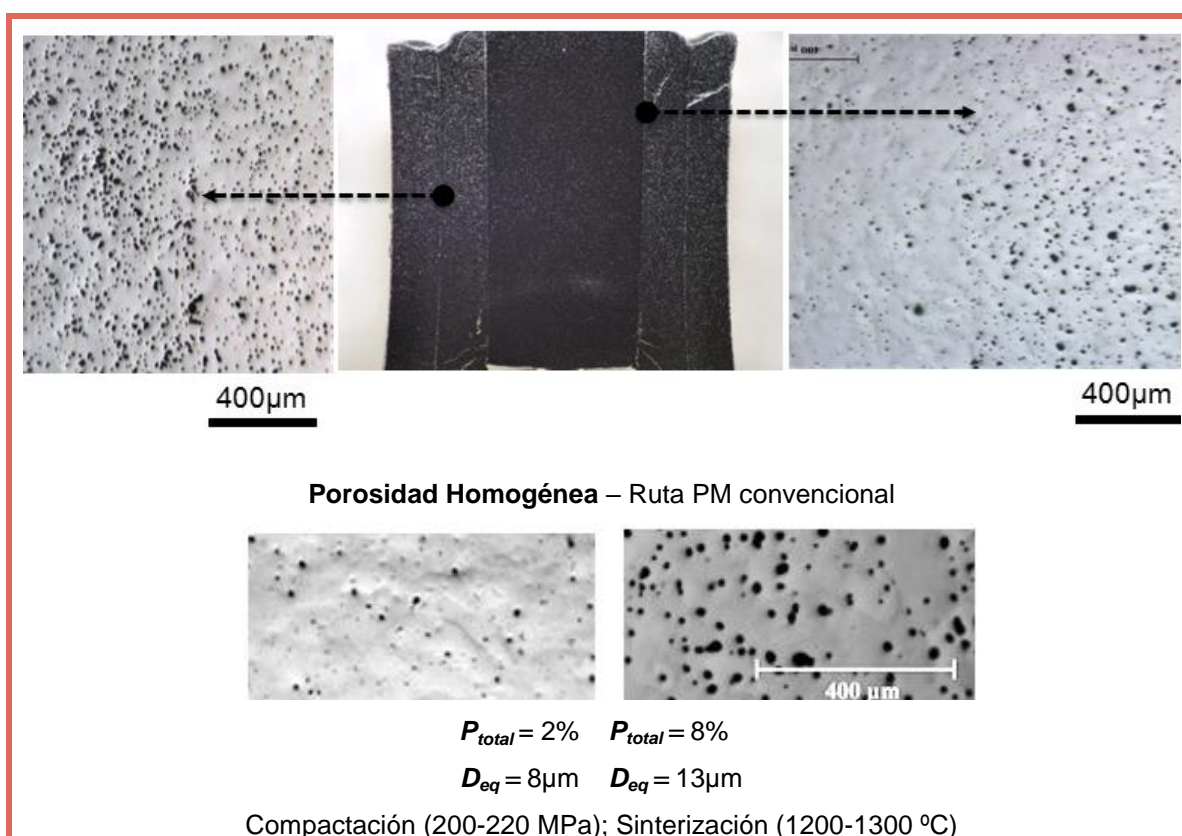


Figura 4.11. Microfotografías de las intercaras en el diseño creciente (500/250/125). Piezas con porosidad homogénea fabricadas en condiciones semejantes (123).

4.2.b.2. IMPLEMENTACIÓN POR TÉCNICAS DE ESPACIADORES

La limitación de la porosidad obtenida, en términos de % y tamaño de los poros, por rutas PM convencionales promovió la necesidad de implementar la técnica de espaciadores. En la Figura 4.12, se observa la vista superior de un cilindro fabricado combinando la tecnología de polvo convencional (núcleo) y el uso de espaciadores (30%vol. y 60%vol. para $N = 2$ y $N = 3$, respectivamente). Este diseño gradiente inicial intenta combinar la resistencia mecánica que aporta el núcleo con la rigidez apropiada en la capa exterior, solventando en este caso el apantallamiento de tensiones. En esta misma figura, se recogen detalles de las intercaras del gradiente, así como micrográficas de piezas con porosidad homogénea, fabricadas con condiciones de procesamiento semejantes (141).

La caracterización de estos compactos permitió indicar: 1) la efectividad del dispositivo de compactación a la hora de replicar el diseño de porosidad gradiente radial inicial (contenido y tamaño del espaciador); 2) el tamaño [$D(4,3) = 445 \mu\text{m}$] del espaciador usado favorece el crecimiento del hueso hacia el interior del implante (*in-growth*), sin embargo, su valor medio y la distribución [$D(0,1) = 183 \mu\text{m}$, $D(0,5) = 384 \mu\text{m}$, $D(0,9) = 701 \mu\text{m}$] no son recomendables, ya que repercuten negativamente en la resistencia mecánica y la heterogeneidad de la población de poros; 3) en las zonas del compacto donde se ha empleado el espaciador, se observan dos tipos de poros, el inherente al propio espaciador y el asociado a la etapa de sinterización (la proporción, el tamaño y la naturaleza de la población de este último tipo de poros, es semejante a la observada en la zona del núcleo de la pieza (ruta PM convencional)); y 4) las contracciones de las zonas del gradiente son muy diferentes y dependen de los parámetros que controlan el proceso de fabricación empleado en cada caso. Este hecho es el responsable del colapso parcial de la matriz de titanio (ver Figura 4.10) y el daño (mayor porosidad) en las intercaras.

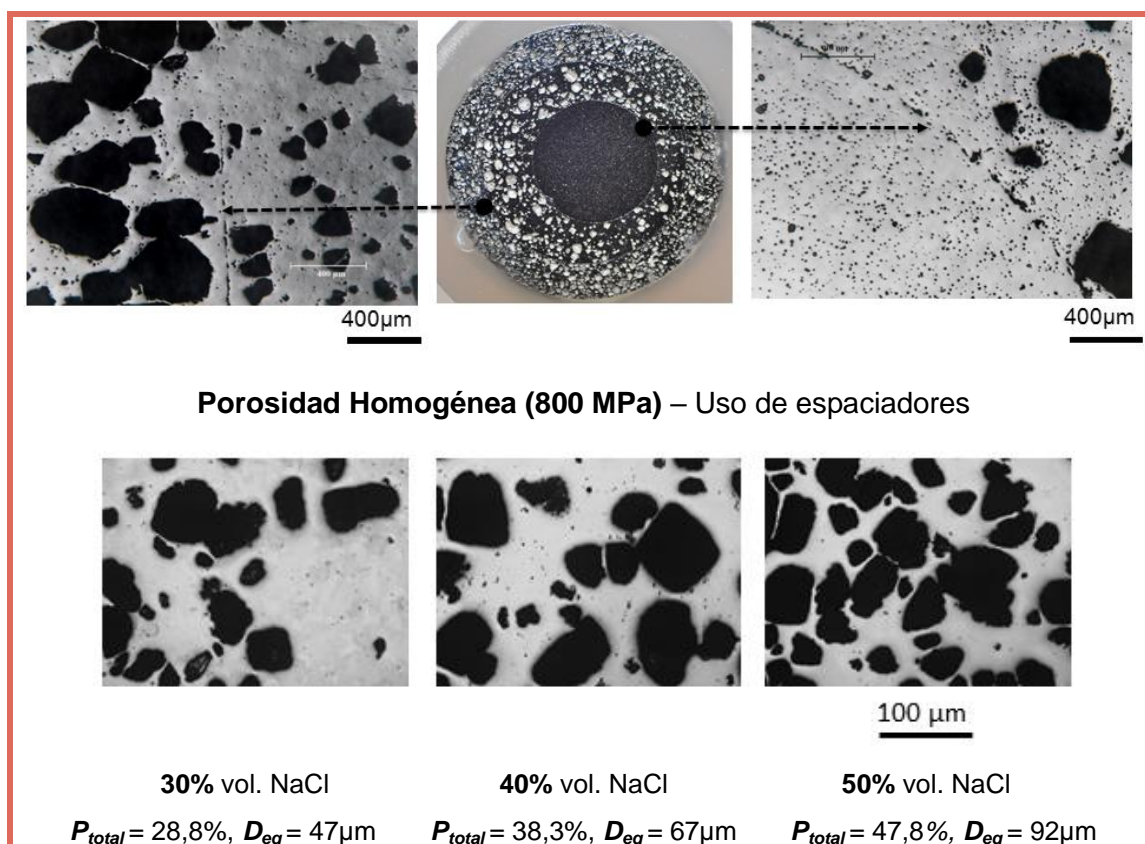


Figura 4.12. Micrografía de la base superior del cilindro [diseño extremo: núcleo (PM convencional), 30%vol. y 60%vol. de NaCl ($D(4,3) = 445 \mu m$)]. Piezas con porosidad homogénea elaboradas con parámetros similares (216).

Las deficiencias asociadas al diseño extremo anterior se han solucionado proponiendo la fabricación de uno más equilibrado (20%vol., 40%vol. y 60%vol. de NaCl). Esta afirmación se sustenta en una diferencia de contenido de poros menor entre las distintas zonas del gradiente, así como del tamaño medio [NaCl: $D(4,3) = 206 \mu m$] y una distribución del espaciador más homogénea [$D(0,1) = 123 \mu m$, $D(0,5) = 195\mu m$, $D(0,9) = 300 \mu m$]. En este contexto, el nuevo diseño propuesto garantiza el equilibrio biomecánico (rigidez y resistencia mecánica) y biofuncional (poros de más de $100 \mu m$ para facilitar el *in-growth*) del tejido óseo (ver detalle en el apartado siguiente).

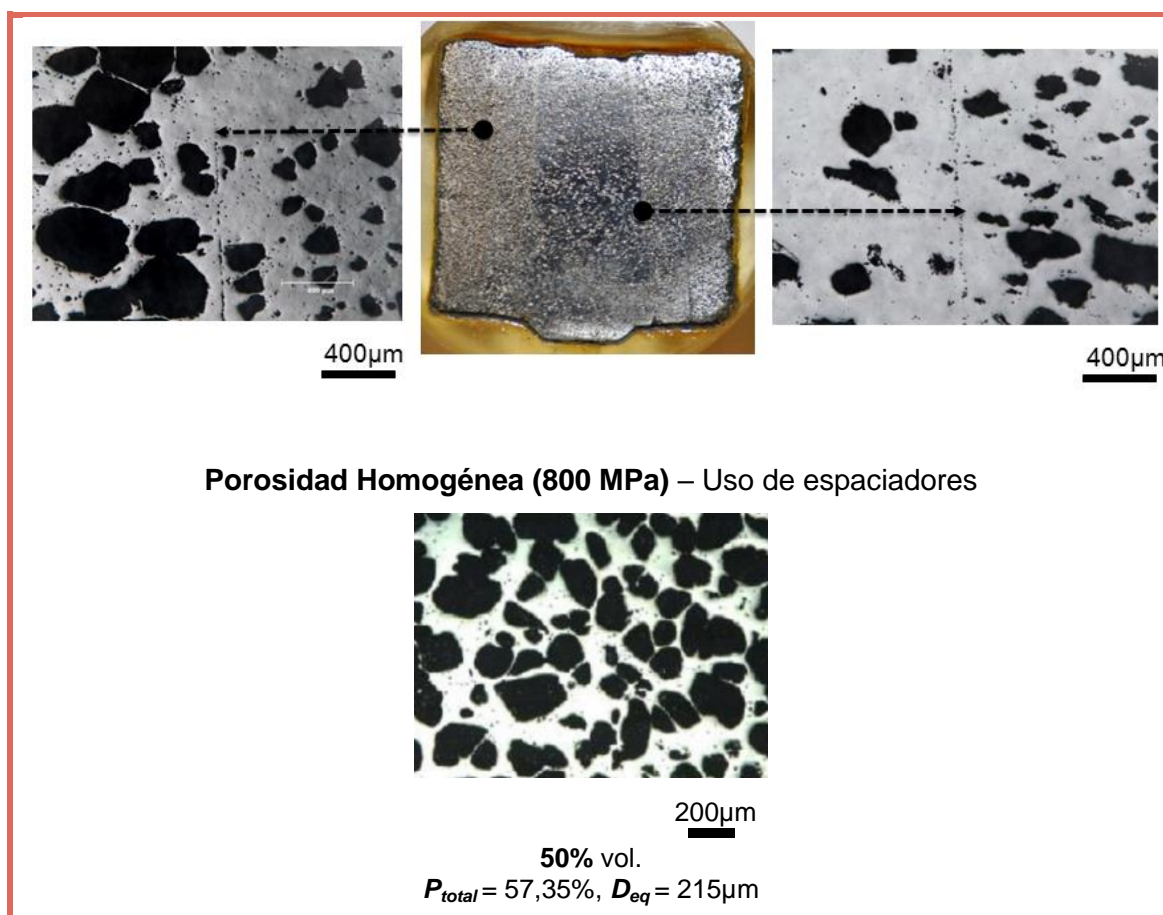


Figura 4.13 . Micrografía de la sección longitudinal del cilindro diseño equilibrado: 20%vol., 40%vol. y 60%vol. de NaCl [$D(4,3) = 206 \mu m$]. Pieza con porosidad homogénea elaboradas con parámetros similares (216).

4.2.c. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE LOS DISEÑOS GRADIENTES CON POROSIDAD GRADIENTE RADIAL OPTIMIZADA

El diseño optimizado, definido en la Figura 3.33 como equilibrado (20/40/60), fue caracterizado física, microestructural y mecánicamente (ver Tablas 3.7-3.9). Los valores de densidad de los cilindros con porosidad gradiente, para ambos tipos de espaciadores [$\text{NaCl} - 2,9 \text{ g/cm}^3$ y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3) - 2,7 \text{ g/cm}^3$], son un 9% mayor que los estimados teóricamente (regla de mezclas). De forma general, la porosidad total mostró una distribución homogénea en cada zona y un buen ajuste al diseño bioinspirado de gradiente radial (ver Figura 3.38). Sin embargo, a continuación se discuten varias causas

que pueden explicar las pequeñas diferencias. La densidad experimental aumenta con: i) la presencia de partículas espaciadoras no disueltas; éstas tienen una densidad [ρ (NaCl) $\sim 2,2 \text{ g/cm}^3$ y ρ ($\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$) $\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$] mayor que el espacio que deja el espaciador al ser evacuado, y ii) el colapso y la reducción del tamaño de la macro-porosidad después de la etapa de eliminación del espaciador. Por otro lado, ésta disminuye si contemplamos en el análisis: i) la microporosidad inherente al proceso de sinterización y ii) la porosidad adicional en las zonas de las intercaras del gradiente.

La disolución y eliminación del NaCl del núcleo es más difícil, ya que hay menos interconectividad entre los poros (poros aislados) y se necesita un recorrido mayor hasta la superficie (atravesar radialmente las capas $N = 2$ y $N = 3$). Por su parte, la expulsión del $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ es más complicada en la capa intermedia ($N = 2$) del diseño y su intercambio térmico con las capas que las abrazan puede ser la causa. En este contexto, la capa $N = 3$ presenta una superficie libre y el núcleo el menor %vol. de espaciador a eliminar.

La porosidad interconectada fue del 93% y el 83% de la porosidad total, para los compactos fabricados usando NaCl y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$, respectivamente (ver Tabla 3.7). Estas tasas elevadas de interconexión de los poros pueden relacionarse con los fenómenos que ocurren durante el proceso de eliminación del espaciador. En este marco de ideas, en el núcleo encontramos una porosidad más aislada y con un mayor tamaño de los poros (diámetro equivalente, D_{eq}). El grado de porosidad interconectada depende del contenido de espaciador empleado, siendo ésta mayor en la capa exterior ($N = 3$). De forma general, e independientemente de la técnica usada (análisis de imagen (Tabla 3.7) y micro- tomografía 3D (Tabla 3.8)), se observa una disminución del tamaño de poro desde el núcleo hasta la capa exterior del gradiente. Este hecho puede atribuirse a la relación directa entre el contenido de poros, la energía superficial y los fenómenos que ocurren durante la etapa de sinterización.

La Figura 4.14 recoge las curvas esfuerzo-deformación (compresión uniaxial) correspondientes al diseño equilibrado (20/40/60-NaCl) e implementando condiciones: i) inadecuadas de eliminación de la cera (1h a 300 °C y 1h a 500 °C), y ii) óptimas de evacuación de la EBS (2h a 100 °C, 4h a 300

°C y 4h a 500 °C). Los resultados indican una correspondencia clara y directa entre el daño asociado (colapso del cilindro poroso) y la presencia de restos de cera durante el protocolo de eliminación. La presencia de delaminación, grietas y porosidad adicional en las intercargas (ver Figura 4.9), asociadas a una eliminación deficiente de la EBS, son las responsables de la menor resistencia mecánica, así como de la rotura total y relativamente frágil (sin deformación plástica). El compacto, fabricado con las condiciones óptimas, mostró mayor resistencia (~8%) y deformación plástica (~12%), en este caso el núcleo y la intercara con la capa N = 2 conservaron la integridad estructural, mientras que la zona N = 3, con mayor porosidad, colapsó.

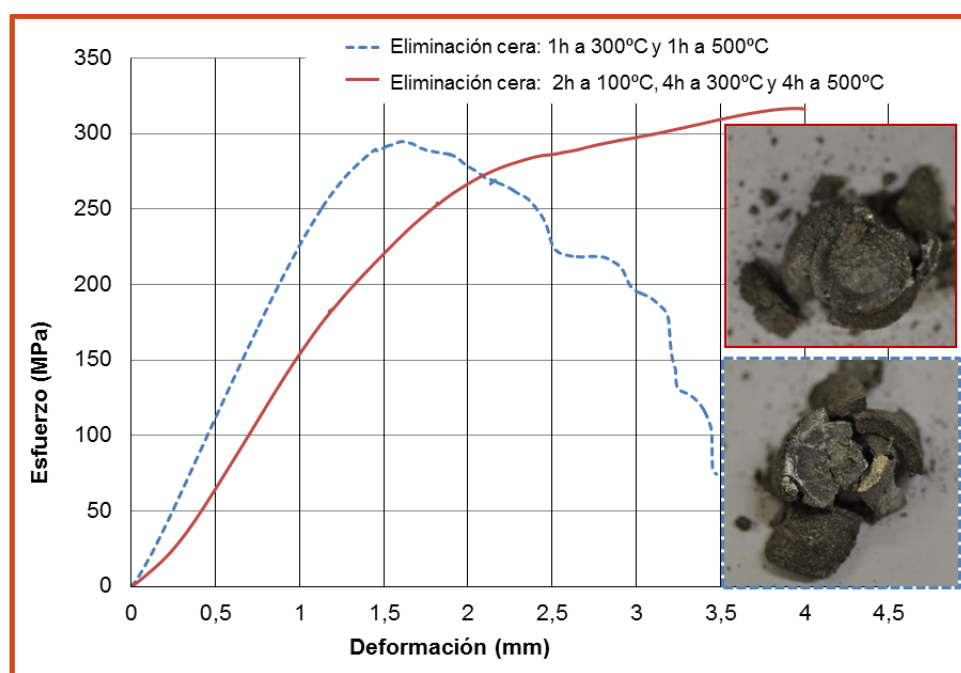


Figura 4.14. Curvas esfuerzo-deformación asociadas al diseño equilibrado (20/40/60-NaCl) y las dos rutas de eliminación de la EBS. Imágenes del estado de los cilindros con porosidad gradiente tras ser ensayados.

La Figura 4.15 muestra la comparación del comportamiento mecánico a compresión del diseño equilibrado de porosidad gradiente y el correspondiente de cilindros con porosidad homogénea (30% y 60%vol. – NaCl) (108). Como cabría esperar, el diseño gradiente presenta un comportamiento intermedio. Sin embargo, cabe resaltar que el módulo de Young dinámico estimado y el límite

de fluencia del diseño equilibrado (20/40/60-NaCl: 26 GPa y 278 MPa) cumple con los requisitos mecánicos del tejido óseo cortical (20-25 GPa y 150-180 MPa, respectivamente). El comportamiento mecánico del gradiente, comparado con el de una pieza con porosidad homogénea, además de la porosidad intrínseca (contenido y tamaño), también depende del daño adicional de las intercaras (poros, microgrietas, etc.). En nuestro diseño equilibrado, la rotura comienza por la capa más porosa mientras que el núcleo conserva de forma intacta su integridad estructural.

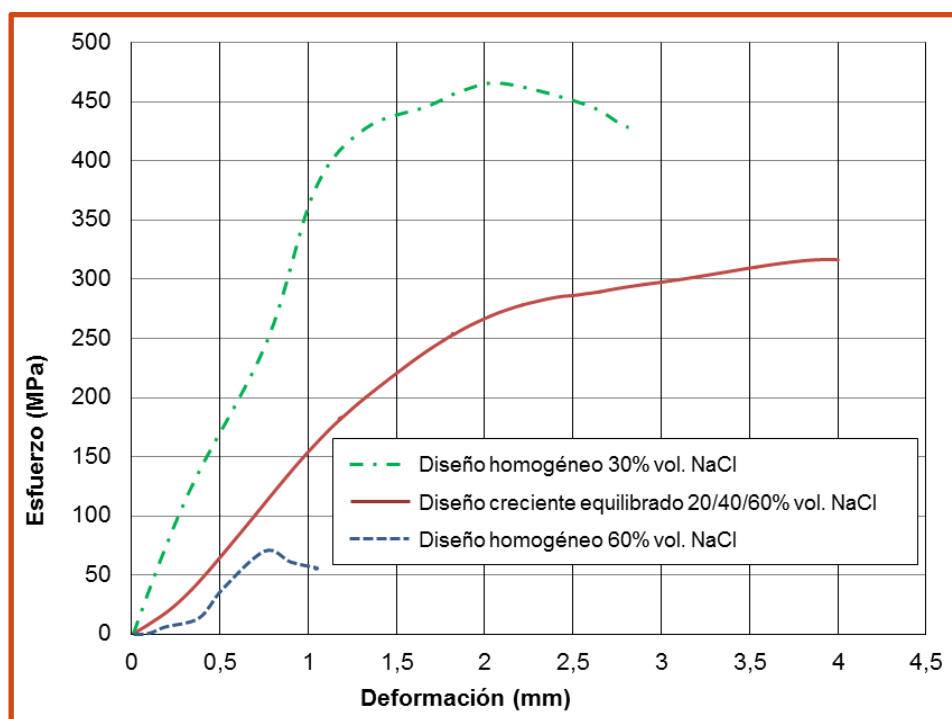


Figura 4.15. Curvas esfuerzo-deformación correspondientes al diseño equilibrado (20/40/60%vol.-NaCl). Comparación con piezas con porosidad homogénea (30% y 60% vol.-NaCl (108).

Finalmente, en la Figura 4.16 se compara el papel del tipo de espaciador (NaCl y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$) en el comportamiento esfuerzo-deformación del diseño gradiente equilibrado. La rigidez (32,3 GPa) y el límite de fluencia (312 MPa) del diseño fabricado con bicarbonato de amonio son mayores (ver Tabla 3.9). Este comportamiento es esperado si consideramos que el tamaño de poro medio, así como su porosidad total e interconectada son menores para este diseño.

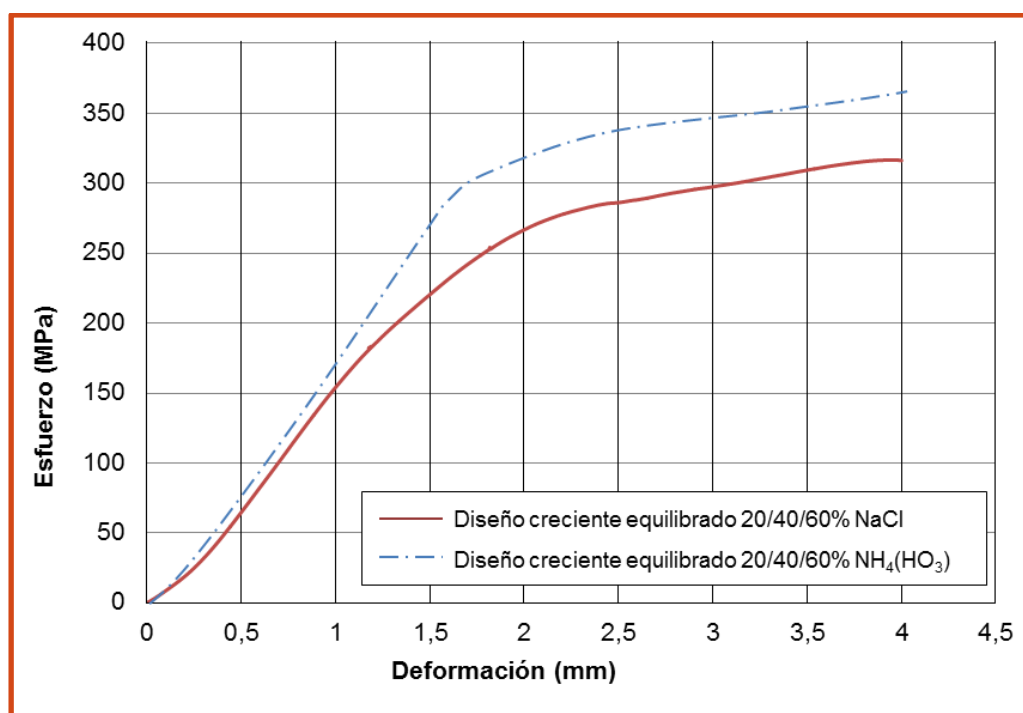
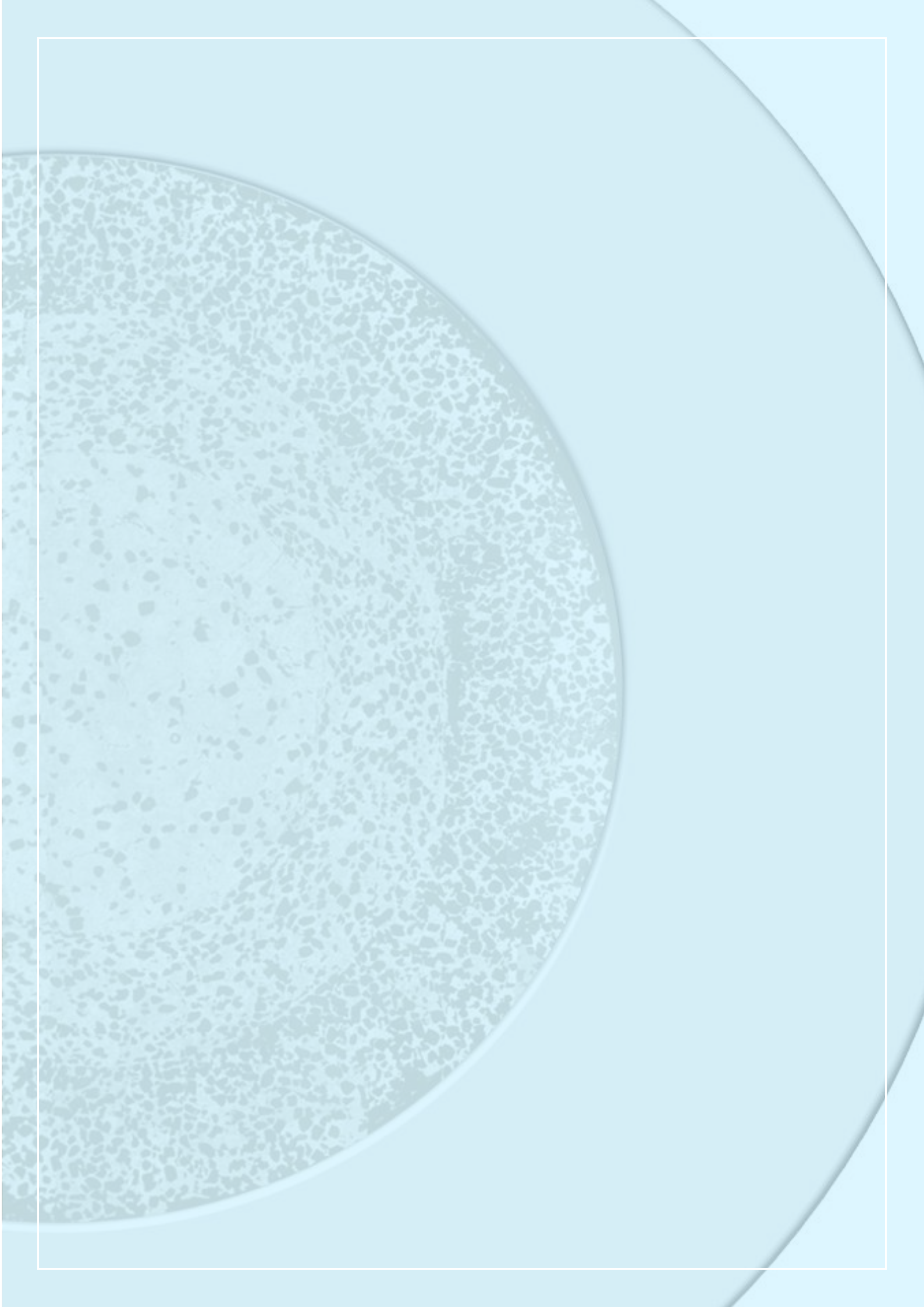


Figura 4.16. Curvas esfuerzo-deformación del diseño radial equilibrado: influencia del tipo de espaciador [NaCl y NH₄(HCO₃)]

La evaluación del módulo de Young en los materiales porosos ha sido objeto de controversia. Los valores de rigidez obtenidos en esta Tesis Doctoral son mayores con la técnica de ultrasonidos, a pesar de corregir la influencia de la rigidez de la máquina usada para los ensayos de compresión uniaxial (87,9 kN/mm). Greiner et al. (218) asociaron esta diferencia a la deformación súper-elástica en el caso de aleaciones con memoria de forma (NiTi). Torres et. al. reportaron tendencias similares para piezas con porosidad homogénea y gradiente obtenidas por rutas PM convencionales (123), (217) y técnica de espaciadores (108) (217); en estos caso, la diferencia se atribuyó al sistema de resortes en paralelo que forman las mordazas y la probeta ensayada. La fiabilidad de los resultados obtenidos con ultrasonidos fue validada a partir de cálculos teóricos usando el modelo de Nielsen (218), el cual es una aproximación a la poro-elasticidad bien conocida y aceptada.

El diseño gradiente propuesto en esta Tesis Doctoral presenta un potencial equilibrio biomecánico y biofuncional. Por un lado, el núcleo aporta resistencia mecánica, mientras que la capa externa permite solventar el

apantallamiento de tensiones y garantizar el crecimiento del tejido óseo hacia el interior del implante, gracias al contenido, tamaño y grado de interconexión de los poros. La pérdida resistencia mecánica de la capa externa asociada a su mayor porosidad se verá corregida con el aporte del tejido óseo que crece en su interior y/o con la posibilidad de rellenar los poros con materiales bioactivos, los cuales además mejoran la oseointegración del implante.



CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En este capítulo de la Tesis Doctoral se presentan las principales conclusiones obtenidas. Para una mejor comprensión, las mismas se agrupan conservando los criterios y el orden de los capítulos de Resultados y Discusión:

5.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CILINDROS CON UN GRADIENTE LONGITUDINAL DE POROSIDAD

La fabricación y caracterización de muestras cilíndricas de Ti c.p. con gradiente longitudinal de porosidad por rutas PM convencionales se realizó con éxito, estableciéndose las siguientes conclusiones:

1. La integridad estructural y la repetitividad de las muestras fueron claramente sensibles a la lubricación de la matriz, la variación de presión de compactación entre capas y la temperatura de sinterización.
2. Los criterios de diseño de la porosidad y el comportamiento elasto-plástico de las muestras estudiadas, globalmente y capa a capa, exhibieron una buena concordancia con todos los resultados de porosidad y características microestructurales. La respuesta elástica fue más sensible al porcentaje de porosidad, mientras que el límite elástico presentó concordancia con los parámetros morfológicos de la porosidad y fue fuertemente sensible a la buena adhesión de las intercaras.
3. El mejor gradiente de porosidad longitudinal fabricado correspondió a un diseño de 6 capas, con variaciones suaves de presión de compactación entre ellas (desde 0 hasta 89,7 MPa), variaciones suaves de porosidad en el eje longitudinal (desde 11,5% hasta 43,0%), para una temperatura de sinterización de 1100 °C, con buen equilibrio entre su alta resistencia mecánica, su baja rigidez global y su buena rigidez gradiente.

4. Las óptimas condiciones de procesamiento fueron capaces de lograr no sólo la mejor resistencia mecánica, sino también valores de módulo de Young entre 75 GPa (adecuado para zona en contacto con la corona protésica) y 24 GPa (adecuado para zona en contacto con el hueso cortical).
5. La tendencia gradiente de las propiedades mecánicas indican que el procesamiento óptimo por PM puede ayudar a alcanzar el mejor equilibrio mecánico entre el límite elástico adecuado y un razonablemente bajo módulo de Young.

El empleo de la técnica de espaciadores, permite la fabricación de diseños con una porosidad creciente y alterna con proporciones y tamaños mayores. La caracterización de los cilindros de Ti c.p. con gradiente longitudinal de porosidad, deseables en implantología dental, permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. El procedimiento de eliminación del espaciador de NaCl se optimizó e implementó con éxito: inmersión de la muestra en verde en agua destilada, en reposo, a temperatura entre 45 y 55 °C, cambiando el agua cada 2 horas para evitar saturación de la misma, en ciclos de 4 horas de duración y posterior secado en estufa a 100 °C durante 1,5h. Se estableció un total de 4 ciclos para la correcta eliminación del NaCl.
2. Los criterios de diseño empleados fueron contrastados mediante análisis capa a capa de la porosidad total e interconectada, tipología de poros y comportamiento del módulo de Young a lo largo de cada muestra. La concordancia obtenida entre el diseño y los resultados permitió validar este procedimiento como adecuado para la fabricación de muestras con porosidad gradiente longitudinal.
3. El análisis global de los resultados obtenidos permite identificar el mejor escenario mecánico en aquellas muestras de bajo contenido global de NaCl y diseño no simétrico con alta presión de compactación, es decir, el diseño 50/40/30 a 800 MPa. En este caso el módulo de Young fue de 24,0 GPa y el límite elástico fue de 193 MPa. Además, el porcentaje de porosidad total (38,9%) e interconectada (25,8%) y el tamaño medio del

poro ($\sim 60 \mu\text{m}$) podrían ser adecuados para una buena osteointegración (crecimiento del hueso hacia el interior del implante) y, por tanto, el equilibrio biofuncional deseado.

5.2. DISEÑO, FABRICACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN NOVEDOSO PARA LA OBTENCIÓN DE PIEZAS CON UN GRADIENTE RADIAL DE POROSIDAD

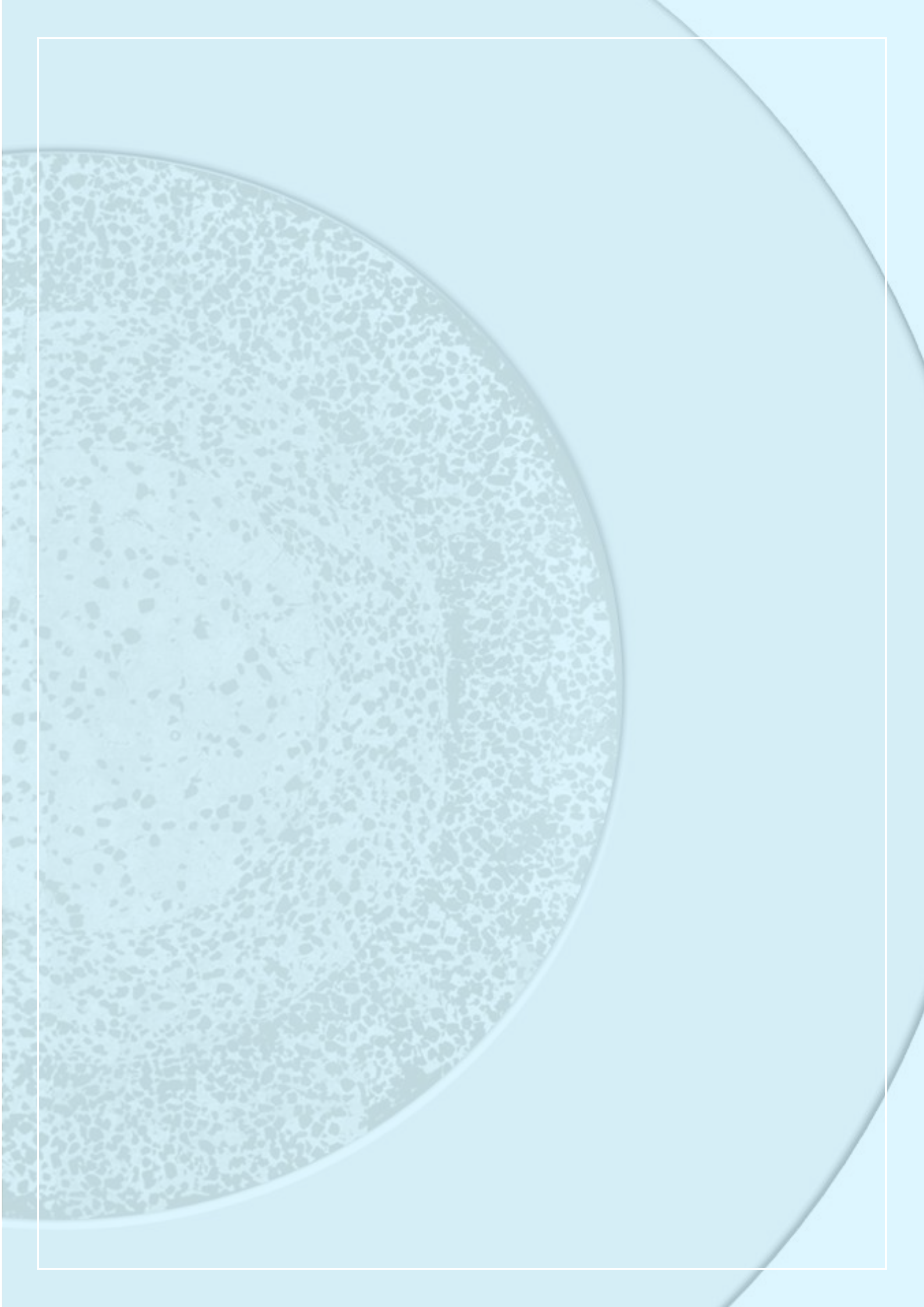
La novedad del diseño y el funcionamiento del dispositivo de compactación de polvos propuesto en esta Tesis Doctoral ha conducido a la solicitud de una patente a través de la Oficina de Transferencia de la Investigación de la Universidad de Sevilla, con el número P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, Ministerio de Industria Energía y Turismo de España. En esta investigación, se ha comprobado la versatilidad y el éxito de la implementación de dicho dispositivo para fabricar cilindros con tres zonas concéntricas. La porosidad en cada zona se puede variar mediante el control de la presión de compactación, el contenido y el tamaño del espaciador. A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes asociadas a la citada invención:

1. La correcta utilización del dispositivo de compactación secuencial implica: i) el uso de un sistema de centrado que garantice la buena alineación axial entre las capas; ii) el empleo de un sistema de extracción de los compactos en verde, diseñado a medida para cada etapa del proceso de prensado (en este contexto, cabe destacar la necesidad de implementar velocidades relativamente bajas, durante el proceso de compactación y extracción de los compactos, que garanticen la integridad estructural de la pieza en verde); y iii) el uso de los protocolos optimizados de eliminación del lubricante [$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2h), $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4h) y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4h)] y/o el espaciador [**NaCl**: inmersión en agua destilada en reposo a $45\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 ciclos de 4h cada uno; **NH₄(HCO₃)**: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10h) y $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (12h) (ambos T.T. a $\sim 10^{-2}$ bar)]. Un control exhaustivo de estos procesos implica minimizar el riesgo de daño en las intercargas y

reproducir el diseño de porosidad gradiente inicial, siempre garantizando las prestaciones mecánicas del compacto fabricado.

2. El dispositivo de compactación uniaxial diseñado y fabricado en esta Tesis Doctoral, de forma general, permite obtener diferentes diseños de gradiente radial de porosidad, pudiendo variar desde el núcleo del compacto hacia el exterior, de forma creciente y/o decreciente, total o por zonas, con cualquier geometría o combinación, de sección constante o escalonada (cilíndrica, poligonal regular o irregular), para obtener volúmenes de dos o más capas concéntricas, incluso con el núcleo hueco. Para obtener los gradientes diseñados se puede variar y/o combinar: i) material en polvo de partida, tipo (metales, cerámicos, etc.), tamaño y morfología de partículas; ii) uso o no de espaciadores (proporción, tamaño y morfología de partículas); iii) presiones de compactación (iguales y/o diferentes, tanto en el núcleo como en las distintas capas); y iv) temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización. El dispositivo inventado es de aplicación en soluciones para implantes óseos, piezas auto lubricadas, disipadores de calor de alta eficiencia y simulación de combustible nuclear.
3. El ingenio de compactación propuesto puede usarse con éxito para fabricar, por rutas pulvimetalúrgicas convencionales, cilindros con una variación radial de porosidad (creciente o decreciente), aplicando diferentes presiones de compactación en cada una de las capas. El mejor equilibrio, en términos de integridad estructural (ausencia grietas, delaminación y porosidad adicional en las intercaras) se obtuvo en un gradiente radial con una variación suave; se logró en los cilindros de Ti c.p. con una porosidad decreciente [núcleo (125 MPa), N = 2 (250 MPa), y N = 3 (500 MPa)]. Sin embargo, los porcentajes de porosidad total ($\leq 20\%$) y el tamaño de los poros obtenidos ($\leq 15\mu\text{m}$), resultaron ser insuficientes para alcanzar uno de los retos de esta Tesis Doctoral, garantizar el equilibrio biomecánico (rigidez) y biofuncional (permitir el crecimiento del tejido óseo hacia el interior).

4. La invención realizada también puede usarse con la técnica de espaciadores [NaCl, EBS y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$], hecho que corrobora la viabilidad y versatilidad de la misma. El diseño extremo [núcleo (0%vol.), $N = 2$ (30%vol.), y $N = 3$ (60%vol.)] es descartado. El mismo presenta colapso de la matriz de titanio en la zona más porosa, un mayor daño en las intercaras, así como una rigidez y resistencia mecánica que no cumple estrictamente los requisitos del tejido óseo que pretende sustituir. Este hecho se atribuye al contenido total de porosidad media del compacto, al valor medio elevado del diámetro equivalente de los poros [$D(4,3) = 445 \mu\text{m}$], así como a la heterogeneidad de la población de poros [$D(0,1) = 183 \mu\text{m}$, $D(0,5) = 384 \mu\text{m}$, $D(0,9) = 701 \mu\text{m}$].
5. Finalmente, desde el punto de vista de implantología ósea, el mejor escenario se obtuvo con un diseño equilibrado [núcleo (20%vol.), $N = 2$ (40%vol.), y $N = 3$ (60%vol.)] y un rango de tamaños del espaciador [NaCl y $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$] entre $100 \mu\text{m}$ y $200 \mu\text{m}$. El compacto fabricado con NaCl presenta las siguientes características microestructurales (P_T , D_{eq}) y mecánicas (E y σ_y): núcleo (14,5% y $93,6 \mu\text{m}$), $N = 2$ (38,3% y $119,5 \mu\text{m}$), y $N = 3$ (57,5% y $141,5 \mu\text{m}$), un módulo de Young de 26 GPa y un límite de fluencia de 278 MPa. Por su parte, el obtenido con bicarbonato de amonio como espaciador: núcleo (14,5% y $94 \mu\text{m}$), $N = 2$ (38,3% y $75 \mu\text{m}$), y $N = 3$ (57,5% y $62 \mu\text{m}$), un módulo de Young de 32,3 GPa y un límite de fluencia de 321 MPa. El diseño gradiente equilibrado presenta un potencial equilibrio biomecánico y biofuncional: el núcleo aporta resistencia mecánica, mientras que la capa externa solventa el apantallamiento de tensiones, favoreciendo a la vez el crecimiento del tejido óseo hacia el interior del implante, gracias al contenido, el tamaño y el grado de interconexión de los poros.



BIBLIOGRAFÍA

1. **Bennett S.** La esperanza de vida ha aumentado en 5 años desde el año 2000, pero persisten las desigualdades sanitarias. Departamento de Comunicaciones de la Organización Mundial de la Salud 2016.
2. **www.oecd-ilibrary.org/social-issues-migration-health/health-at-a-glance_19991312.** Health at Glance 2015 OCED Indicators
3. **www.politica.elpais.com/politica/2015/02/26/actualidad/1424969363_446948.html.** El Pais. 2015.
4. **Hench LL.** Bioceramics: From Concept to Clinic. Journal American Ceramica Society 1991; 74:1487-1510.
5. **www.adam.com.** A.D.A.M. Consumer Health.
6. **www.indexmundi.com.** Cuadro de datos historicos anuales.
7. **www.ada.org/en.** Preferencias del público en general en relación con la estetica dentofacial frontal . American Dental Association 2014.
8. **www.juegoslondres2012.com**
9. **www.dentalista.es**
10. **Wolff J.** Das Gesetz der Transformation der Knochen. Berlin: Hirschwald, 1892.
11. **Hench LL, Jones JR.** Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering. Cambridge: Woodhead Pub. Ltd, 2005.
12. **www.efisioterapia.net**
13. **Frost HM.** The mechanostat. A proposed pathogenetic mechanism of osteoporoses and the bone mass effects of mechanical and nonmechanical agents. Bone Miner 1987;2:73-85.
14. **Yeste D, Carrascosa A.** Valoración e interpretación de la masa ósea en la infancia y la adolescencia. Pediatr Integral 2015; XIX (6):436.e1–436.e9.

15. **Caeiro JR, Gonzalez P, Guede D.** Biomecánica y hueso II: Ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea. *Rev Osteoporos Metad Miner* 2013; 5,2:99-108.
16. **Hernández D.** La cadera. Médica Panamericana, 1997.
17. **Gerber SD, Harris WH.** Femoral head autografting to augmented acetabular deficiency in patients requiring total hip replacement: a minimum five-year and an average seven-year follow-up study. *J Bone Joint Surg* 1986; 68A:1241-8.
18. **Yuhua Li, Chao Yang, Haidong Zhao, Shengguan Qu, Xiaoqiang Li, Yuanyuan Li.** New Developments of Ti- Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* 2014; 7:1709-1800.
19. **Williams DF.** Definitions in Biomaterials. Conference of the European Society of Biomaterials. Chester, England, March 3-5, 1986.
20. **Williams DF.** Definitions in biomaterials. Amsterdam: Elsevier, 1987.
21. **ISO 10993:2009.** Biological evaluation of medical devices. Part 1: Evaluation and testing within a risk management process.
22. **Charnley J.** Surgery of the hip joint. *Br Med J* 1960; i:821–6.
23. **Charnley J.** The closed treatment of common fractures. Edinburgh: E & S Livingstone, 1950.
24. **Charnley J.** Compression arthrodesis. Edinburgh: E & S Livingstone, 1953.
25. **Charnley J.** Low friction arthroplasty of the hip. Theory & practice. London: Springer, 1979.
26. **Waugh W, Charnley J.** The man and the hip. London: Springer, 1990.
27. **Jackson J.** Father of the modern hip replacement: Professor Sir John Charnley (1911–82). *J Med Biogr* 2011; 19:151-156.
28. **Jonathan Black J, Hasting G.** Handbook of Biomaterials Properties. Chapman and Hall, London, 1998
29. **Ratner BD, Hoffman AS, Schoen, FJ, Lemons JE.** Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (2nd Edition). Elsevier, 2004.
30. **Bronzino JD.** The Biomedical Engineering Handbook, 2nd edition, Vol-1, 2000.
31. **Navarro M, Michiardi A, Castaño O, Planell JA.** Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society* 2008; 5, 27:1137-1158.
32. **www.materialesbiocompatibles.blogspot.com.** John A. Materiales biocompatibles, 2013.
33. **Guerra RM.** Gestión de la Calidad de los materiales y dispositivos médicos: requisitos, normativa y regulaciones. Cuba: Editorial Universitaria, Ciudad de La Habana, 2009.
34. **Jones JR.** Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia* 2013; 9:4457–4486.
35. **www.thinglink.com/scene/619685617780916226**

36. **Allain JP, Echeverry M, Pavón JJ, Arias S.** Nanostructured Biointerfaces. Nanopatterning and Nanoscale Devices for Biological Applications. Eds. Krzysztof Iniewski, Seila Selimovic, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014.
37. **Nilles JL, Karagian MT, Wheeler KR.** Porous titanium alloy for fixation of knee prostheses (pages 319–328) *J Biomed Mater Res.* 1974; 8:319.
38. **Donachie M.** *Adv Mater Proc Processes.* 1998; 154:63.
39. **Spoerke ED, Murray NG, Li H, Brinson LC, Dunand DC, Stupp SI.** A bioactive titanium foam scaffold for bone repair. *Acta Biomaterials* 2005; 1:523.
40. **ASM Handbook.** Vol2: Metals Handbook. Properties and selection: Non ferrous alloys and special purpose material: ASM International; 1990.
41. **Higuchi Y, Ohashi Y, Nakajima H.** Biocompatibility of Lotus-type Stainless Steel and Titanium in Alveolar Bone. *Adv Eng Mater* 2006; 8.
42. **Wen CE, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Mabuchi M.** Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials. *Jour Mater Sci Mater Med* 2002; 13:397.
43. **Collins EW.** The physical Metallurgy of Titanium Alloys. Metals Park.Ohio 1984.
44. **ISO 10993-1: 2009** Biological evaluation of medical devices.
45. **ASTM-F67-13** Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications.
46. **Zhu X, Chen J, Scheideler L, Reichl R, Geis-Gerstorfer J.** Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials* 2004; 25:4087–4103.
47. **Eisenbarth E, Meyle J, Nachtigall W, Breme J.** Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts. *Biomaterials* 1996; 17:1399-1403.
48. **Aparicio B C.** Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Barcelona, 2004.
49. **Lausmaa J, Brunette D, Tengvall P, Textor M, Thomsen P.** Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Eds: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thompson P, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg 2001; 231–266.
50. **Pavón JJ, Velásquez P, Velásquez S.** 22nd European Conference on Biomaterials, 2009, Lausanne, CH.
51. **Hench LL, Best S.** Ed:Ratner PD, et al. California: Elsevier Academic Press 2004; 154.
52. **Kokubo T, Miyaji F, Kim HM, Nakamura T.** Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals. *Journal of the American Ceramic Society* 1996, 79,4:1127-1129.
53. **Abarrategui A.** Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 2008.
54. **Ziberi B, Frost F, Höche T, Rauschenbach B.** Ripple pattern formation on silicon surfaces by low-energy ion-beam erosion: Experiment and theory *Physical Review B* 2005; 72: 235-310.

- 55. Dalby MJ, Gadegaard N, Tare R, Andar A, Riehle MO, Herzyk P, Wilkinson C, Oreffo R.** The control of human mesenchymal cell differentiation using nanoscale symmetry and disorder. *Nature Materials* 2007; 6:997-1003.
- 56. www.revistahigienistas.com/10praxis.asp.** Archanco S, Bowen A, Calvo C, Vara JC. Mantenimiento en Implantología. *Enfermedad periimplantaria*.
- 57. Geißler U, Hempel U, Wolf C, Scharnweber D, Worch H, Wenzel KW.** Collagen type I-coating of Ti6Al4V promotes adhesion of osteoblasts. *J Biomed Mater Res* 2000; 51:752–60.
- 58. Schuler M et al.:** Biomimetic modification of titanium dental implant model surfaces using the RGDSP-peptide sequence: A cell morphology study. *Biomaterials* 2006; 27: 4003-4015.
- 59. Groessner-Schreiber B et al.** Fibroblast growth on surface-modified dental implants: An in vitro study. *Journal of Biomedical Materials Research* 2003; 64 A:591-599.
- 60. Martins D et al.** Evaluation of the antibacterial activity of poly-(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles containing violacein. *J Nanopart Res* 2011; 13:355–363.
- 61. Drelich J, B, Bowen P, Hwang JY, Mills O, Hoffman D.** Vermiculite decorated with copper nanoparticles: Novel antibacterial hybrid material. *Appl Surf Sci* 2011; 257,22:9435–9443.
- 62. Rajakumar G, Rahuman AA, Roopan SM, Khanna VG, Elango G, Kamaraj C, Zahir AA, Velayutham K.** Fungus-Mediated Biosynthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles and Their Activity against Pathogenic Bacteria. *Spectrochim. Acta A* 2012; 91: 23–29.
- 63. Inbaraj BS et al.** The synthesis and characterization of poly (gamma-glutamic acid)-coated magnetite nanoparticles and their effects on antibacterial activity and cytotoxicity. *Nanotechnology* 2011; 22: 075-101.
- 64. Lellouche J et al.** Improved antibacterial and antibiofilm activity of magnesium fluoride nanoparticles obtained by water-based ultrasound chemistry. *Nanomedicine* 2012; 8:702–711.
- 65. Moritz M, Moritz MG.** The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2013; 228:596–613.
- 66. Zhou W et al.** *J. Nanomed.* 2011; 6:381–386.
- 67. Arunachalam R, Dhanasingh S, Kalimuthu B. Phytosynthesis of silver nanoparticles** using *Coccinia grandis* leaf extract and its application in the photocatalytic degradation. *Colloids Surf B* 2012, 94:226–230.
- 68. Luo J, Jiang S, Zhang H, Jiang J, Liu X.** A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Anal. Chim. Acta.* 2012; 709:47–53.
- 69. Giljohann DA, Seferos DS, Daniel WL, Massich MD, Patel PC, Mirkin CA.** Gold nanoparticles for biology and medicine. *Chem. Int.* 2010; 49:3280–3294.
- 70. Ping J et al.** Copper oxide nanoparticles and ionic liquid modified carbon electrode for the non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Microchim. Acta.* 2010; 171:117–123.
- 71. Zhao X, Qi L.** Rapid microwave-assisted synthesis of hierarchical ZnO hollow spheres and their application in Cr(VI) removal. *Nanotechnology.* 2012; 23.

72. **Sharma VK, Yngard RA, Lin Y.** Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science* 2009; 145:83–96.
73. **Bard S.** *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol 1 Thermodynamics and Electrified Interfaces*, Wiley- VCH, NY, 2007.
74. **Martinez- Castanon GA, Niño-Martínez N.** Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J Nano Res* 2008; 10:134-8.
75. **Shibata Y, Tanimoto Y.** A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *J Prosthodont Res* 2015;59: 20–33.
76. **Currey J.** *Handbook of Biomaterials Properties*. J. H. Black, Garth. London, 1998.
77. **www.clinicaios.es/blog/implantologia/implantes-dentales-y-hueso.** Mayo 2, 2014.
78. **Consuegra J, Gutierrez S, Jramillo A, Sanz I, Olave G, Soto J, Valencia C, Contreras A.** Bacilos gram negativos entéricos y no fermentadores de la glucosa en pacientes con enfermedad periimplante. *Biomédica* 2011;31,1.
79. **Huiskes HWJ, Weinans H, van Rietbergen B.** The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials: *Clinical Orthopaedics and Related Research* 1992; 274:124-34.
80. **Banhart J.** Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science* 2001; 46:559-632.
81. **Ashby MF.** *Making metal foams*. Charper book. 2000.
82. **Betts C.** Benefits of metal foams and developments in modelling techniques to assess their materials behaviour: a review. *Material Science and Technology* 2012; 28,2:129-143.
83. **Singh R, Lee PD, Dashwood RJ, Lindey TC.** Titanium foams for biomedical applications: a review. *Materials Technology*. 2010; 25, NO 3/4:127-136.
84. **Bansiddhi A, Sargeant TD, Stupp SI, Dunand DC.** Porous NiTi for bone implants: a review. *Acta Biomaterialia* 2008; 4:773-782.
85. **Kreigh JR, Gibson JK.** 1962. US Patent 3,055,763.
86. **Kuchek HA.** 1966, US Patent 3,236,706.
87. **Banhart J.** Aluminium foams for lighter vehicles. *Int J Vehicle Design* 2005; 37,2/3:114-125.
88. **Chen F, He DP.** *Int. Conf., Bremen, Germany: MIT Press-Verlag. Metal foams and porous metal structures.* Banhart J, Ashby MF, Fleck NA, editors 1999: 163.
89. **Zwissler M.** 1997. German Patent 19,725,210.
90. **Grote F, Busse P.** *Giesserei* 1999;86-75.
91. **Thiele W.** 1971, German Patent, 1,933,321.
92. **Thiele W.** *Metals and Materials* 1972;6,349.

- 93. Drury WJ, Rickles SA, Sanders TH, Cochran JK.** Proc. Conf. Light alloys for Aerospace Applications, Las Vegas, USA 1989;311.
- 94. Rawal SP, Lanning BR, Misra MS.** Proc. Conf. ICCM/9, Zaragoza, Spain 1993; 1:203.
- 95. Hartmann M, Singer RF.** Proc. Symp. Metallscha"ume, Bremen, Germany. 1997,Bremen, Germany.
- 96. Hartmann M, Reindel K, Singer RF.** Porous and cellular materials for structural applications. MRS Symp. Proc. 1998; 521.
- 97. Yosida Y, Hayashi C.** Conf.Casting Science and Technology 1990; 103.
- 98. Yamada Y, Shimojima K, Sakaguchi Y, Mabuchi M, Nakamura M, Asahina T, Mukai T, Kanahashi H, Higashi K.** Advanced Engineering Materials 2000; 2:184.
- 99. Hintz C, Wagner I, Sahm PR, Stojanov P.** Int. Conf., Bremen, Germany: MIT Press-Verlag. Metal foams and porous metal structures. Banhart J, Ashby MF, Fleck NA,editors 1999; 153
- 100. Elliot JC.** 1961. US Patent 2,983,597.
- 101. Fiedler WS.** 1965. US Patent 3,214,265.
- 102. Hardy PW, Peisker GW.** 1967.US Patent 3,300,296.
- 103. Niebylski LM.** 1970. German Patent 2,006,445.
- 104. Berry CB.** US Patent 3,669,654., 1972.
- 105. Niebylski LM, Jarema CP, Immethun PA.** 1974. US Patent 3,794,481.
- 106. Niebylski LM, Jarema CP, Lee TE.** 1976. US Patent 3,940,262.
- 107. Torres Y, Rodríguez JA, Arias S, Echeverry M, Robledo S, Amigo V, Pavón JJ.** Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique. J. Mater. Sci. 2012; 47, 18:6565-6576.
- 108. Torres Y, Pavón JJ, Rodríguez JA.** Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. J. Mater. Process Tech. 2012; 12:1061-1069.
- 110. Bjorksten J, Rock EJ.** 1972. US Patent 3,707,367.
- 111. Akiyama S, Imagawa K, Kitahara A, Nagata S, Morimoto K, Nishikawa T, Itoh M.** 1986. European Patent Application 0,210,803 A1.
- 112. Akiyama S, Ueno H, Imagawa K, Kitahara A, Nagata S, Morimoto K, Nishikawa T, Itoh M.** 1987. US Patent 4,713,277.
- 113. Miyoshi T, Itoh M, Akiyama S, Kitahara A.** Porous and cellular materials for structural applications. MRS Symp 1998; Proc., 521: 133.
- 114. Kubo Y, Igarashi H.** US Patent 4,331,477, 1991.
- 115. Wang GX, Dahms M.** Met Trans 1993; 24A:1517.

- 116. Knu" wer M.** Thesis, University of Bremen, Stuttgart, Germany: Fraunhofer IRB Verlag, 1999.
- 117. Knu" wer M.** Int. Conf., Bremen, Germany: MIT Press-Verlag. Metal foams and porous metal structures. Banhart J, Ashby MF, Fleck NA, editors 1999: 203.
- 118. Krueger BR, Mutz AH, Vreeland T.** Shock-induced and self-propagating high-temperature synthesis reactions in two powder mixtures: 5:3 Atomic ratio Ti/Si and 1:1 Atomic ratio Ni/Si. Met Trans 1992; 23,1:55-58.
- 119. Reig L, Amigó V, Busquets DJ, Calero JA.** Development of porous Ti₆Al₄V samples by microsphere sintering. Journal of Materials Processing Technology 2012; 212: 3-7.
- 120. Oh IH et al.** Microstructures and Mechanical Properties of Porosity-Graded. Materials Transactions 2003; 44, 4: 657-660.
- 121. Bertheville B.** Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute. Biomaterials 2006;27:1246–50.
- 122. Zhu SL, Yang XJ, Fu DH, Zhang LY, Li CY, Cui ZD.** Stress-strain, behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering. Mater Sci Eng A–Struct Mater Prop Microstruct Proc 2005;408:264–8.
- 123. Torres Y, Pavón JJ, Nieto I, Rodríguez JA.** Conventional Powder Metallurgy Process and Characterization of Porous Titanium for Biomedical Applications. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science 2011;42,4:891-900.
- 124. Torres Y, Pavón J, Nieto I, Rodríguez JA.** Influence of sintering conditions on the microstructural and mechanical properties of porous Ti c.p. for biomedical applications. Anales de Mecánica de la Fractura 2010; 27: 63-68.
- 125. Asaoka K, Kuwayama N, Okuno O, Miura I.** Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants. Journal of Biomedical Materials Research 1985; 19,6:699-713.
- 126. Cirincione R, et al.** Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures. 2002.
- 127. Dunand D C.** Processing of titanums foams. Advanced Engineering Materials 2004; 6, 6: 369-376.
- 128. Schuh C, Noël P, Dunand DC.** Enhanced densification of metal powders by transformation-mismatch plasticity. Acta Materialia 2000; 48,8: 1639-1653.
- 129. Taylor N, Dunad DC, Mortensen A.** Initial stage hot pressing of monosized Ti and 90% Ti-10% TiC powders. Acta Metallurgica et Materialia 1993; 41,3: 955-965.
- 130. Esen Z, Bor ET, Bor S.** Characterization of loose powder sintered porous titanium and Ti₆Al₄V alloy. Turkish J. Eng. Env. Sci. 2009; 33: 207–219.
- 131. Auzenea D, Fagniera A, Cauwea B, Popota JM, Darbeidab A, Stepien M.** Manufacturing of porous metal components by Metal Injection Moulding. Euro PM 2013–15-18 September, Gothenburg, Sweden. Paper nº EP13193, 2013.

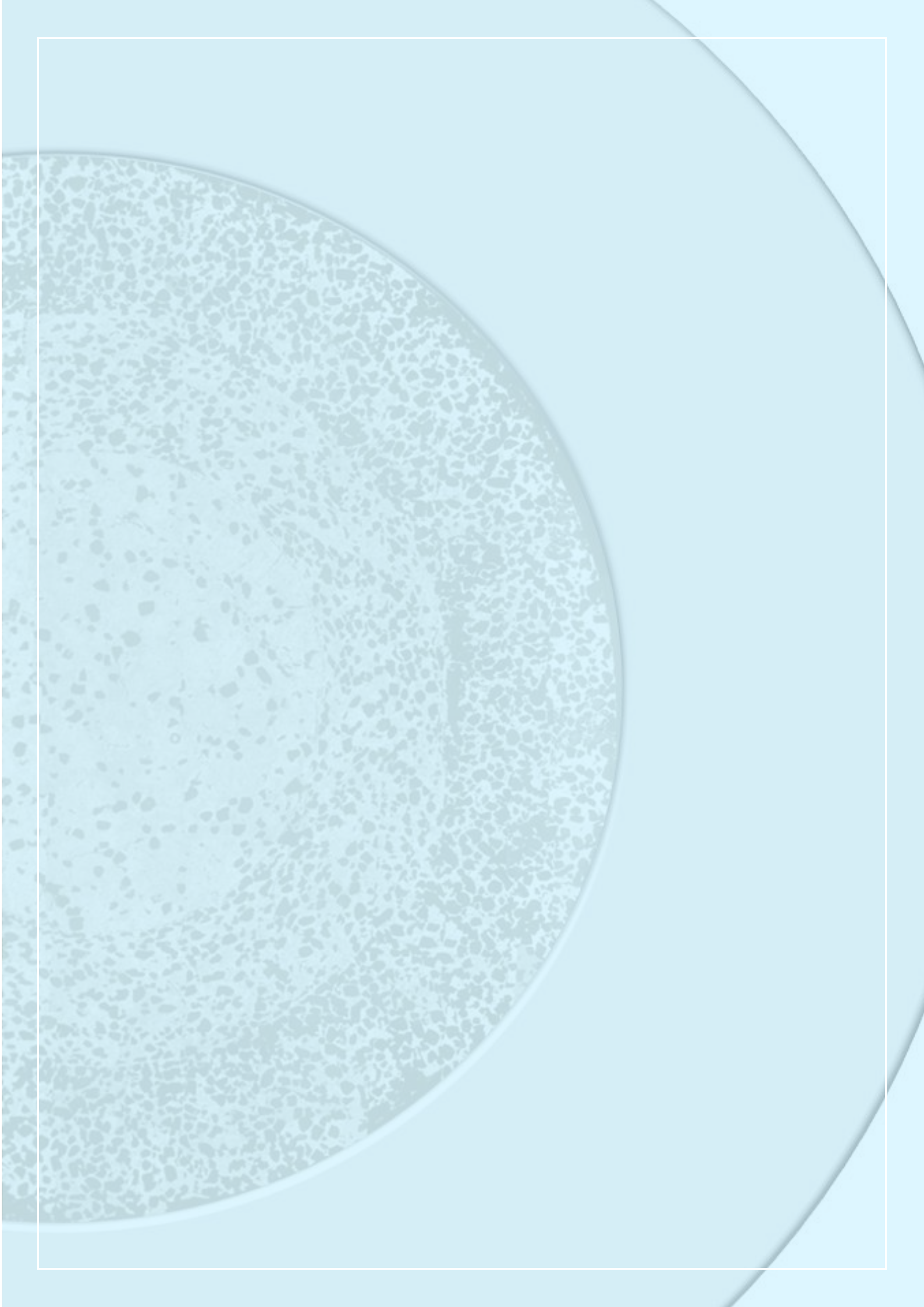
- 132. Jia J, Siddiq AR, Kennedy AR.** Porous titanium manufactured by a novel powder tapping method using spherical salt bead space holders: Characterisation and mechanical properties. *Journal of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials* 2015; 48: 229-240.
- 133. Andersen O, Waag U, Schneider L, Stephani G, Kieback B.** Novel Metallic Hollow Sphere Structures. *Advanced Engineering Materials* 2000; 2,4: 192-195.
- 134. Turchinsky L, Loutfy R.** *Materials and Processes for Medical Devices* 2003;ASM:1.
- 135. Wen CE, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T.** Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Materialia* 2001; 45,10: 1147-1153.
- 136. Wen CE, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y.** Novel titanium foam for bone tissue engineering. *Journal of Materials Research* 2002; 17,10: 2633-2639.
- 137. Niu W, Bai C, Qiu G, Wang Q.** Processing and properties of porous titanium using space holder technique. *Materials Science and Engineering A* 2009; 506:148-151.
- 138. Bansiddhi A, Dunand DC.** Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders. *Acta Biomaterialia* 2008; 4,6: 1996-2007.
- 139. Köhl M, Habijan T, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Köller M.** Powder Metallurgical Near-Net-Shape Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloys for Use as Long-Term Implants by the Combination of the Metal Injection Molding Process with the Space-Holder Technique. *Advanced Engineering Materials* 2009; 11,12: 959-968.
- 140. Byounggab Lee, Taekyung Lee, Yongmoon Lee, Dong Jun Lee, Jiwon Jeong , Junhan Yuh, Sang Ho Oh, Hyoung Seop Kim, Chong Soo Lee.** Space-holder effect on designing pore structure and determining mechanical properties in porous titanium. *Materials and Design* 2014; 57:712–718.
- 141. Torres Y, Lascano S, Bris J, Pavón JJ, Rodríguez JA.** Development of porous titanium for biomedical applications: a comparison between loose sintering and space holder techniques. *Materials Science and Engineering C* 2014, 37: 148–155.
- 142. Lotze G, Stephani G, Budach P, Albracht F, Schneider K.** *PM World Congress European Powder Metallurgy Association* 1998; 5:195.
- 143. Andersen O, Stephani G.** Uniform droplets benefit advanced particulates . *Metal Powder Report* 1999; 54: 30.
- 144. Bansiddhi A, Dunand D.** Shape-memory NiTi foams produced by solid-state replication with NaF. *Intermetallics* 2007; 15:1612–22.
- 145. Zhang YP, Yuan B, Zeng MQ, Chung CY, Zhang XP.** High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using poreforming agent (NH_4HCO_3) and capsule-free hot isostatic pressing. *J Mater Proc Tech* 2007; 192: 439–42.
- 146. Boden SD.** *Tissue Eng.* 2000; 6, 4:383–399.
- 147. Dunand DC.** Processing of Titanium Foams. *Adv. Eng. Mater* 2004; 6, 6: 369–376.
- 148. Greiner C, Oppenheimer S M, Dunand D C.** High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomater* 2005; 1, 6: 705–716.

149. **Oppenheimer SM, Dunand DC.** Porous NiTi by creep expansion of argon-filled pores. *Mater. Sci. Eng. A* 2009; A523:70–76.
150. **Martin RL.** US Patent 5,564,064, 1996.
151. **Davis NG, Teisen J, Schuh C, Dunand DC.** Solid-state foaming of titanium by superplastic expansion of argon-filled pores. *J Mater Res* 2001; 16,5: 1508–1519.
152. **Baumeister J.** German Patent 4,018,360, 1990.
153. **Baumeister J et al.** US Patent 5,151,246, 1992.
154. **Baumeister J, Banhart J, Weber M.** German Patent DE 4,424,157., 1996.
155. **Baumeister J, Banhart J, Weber M.** German Patent DE 4,426,627, 1997.
156. **www.ifam.fhg.de** Product information sheet of “Foaminal”.
157. **Baumgartner F, Gers H.** Metal foams and porous metal structures. *Int. Conf.*, Bremen, Germany. MIT Press-Verlag. Banhart J, AshbyMF, Fleck NA, editors 1997: 73.
158. **Baumgartner F, Duarte I, Banhart J.** Industrialization of Powder Compact Toaming Process. *Advanced Engineering Materials* 2000; 2: 168.
159. **Seeliger HW.** Metal foams and porous metal structures. *Int. Conf.*, Bremen, Germany. MIT Press-Verlag . Banhart J, AshbyMF, Fleck NA, editors 1999; 29.
160. **Duarte I, Weigand P, Banhart J.** Metal foams and porous metal structures. *Int. Conf.*, Bremen, Germany. MIT Press-Verlag . Banhart J, AshbyMF, Fleck NA, editors 1999; 97
161. **Ryan G, Pandit A, Apatsidis DP.** Review, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials* 2006; 27:2651–2670.
162. **Ryan GE, Pandit AS, Apatsidis DP.** Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique. *Biomaterials* 2008; 29, 27:3625–3635.
163. **Curodeau A, Sachs E, Caldarise S.** Design and fabrication of cast orthopedic implants with freeform surface textures from 3-D printed ceramic shell. *J Biomed Mater Res* 2000;53:525–35.
164. **Dunand CD.** Metallic Scaffolds by Reduction of 3D-Printed Oxide Inks. *Metal foams and porous metal structures* 2015. *Int. Conf.*, Barcelona, España.
165. **Jiang HC, Rong LJ.** Ways to lower transformation temperatures of porous NiTi shape memory alloy fabricated by self-propagating hightemperature synthesis. *Mater Sci Eng A–Struct Mater Prop Microstruct Proc* 2006;438:883–6.
166. **Chu CL, Chung JCY, Chu PK.** Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTiSMA prepared by SHS technique. *Trans Nonferrous Metal Soc China* 2006;16:49–53.
167. **Biswas A.** Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure. *Acta Mater* 2005;53:1415–25.
168. **Kaya M, Orhanb N, Tosuc G.** The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2010; 14, 1:21–25.

- 169. Dewidar MM, Lim JK.** Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; 454:442–446.
- 170. Miao X y Sun D.** Graded/gradient porous biomaterials. *Materials* 2010; 3:26-47.
- 171. Levy N. et al.** Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP Annals-Manufacturing Technology* 2003; 52,2:589–609.
- 172. Traini T, Mangano C, Sammons RL, Macchi A, Piattelli A.** Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants. *Dent Mater* 2008;24: 1525-1533.
- 173. Hollander DA, Walter M, Wirtz T, Sellei R, Schmidt-Rohlfing B, Paar O, Erli HJ.** Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti6Al4V produced by direct laser forming. *Biomaterials* 2006; 27,7:955–963.
- 174. Stamp R, Fox P, O'Neill W, Jones E, Sutcliffe C.** The development of a scanning strategy for the manufacture of porous biomaterials by selective laser melting. *J Mater Sci Mater Med* 2009; 20,9:1839-1848.
- 175. Hasan R, Mines R, Fox P.** Characterization of selectively laser melted Ti-6Al-4 V micro-lattice struts. *Procedia Engineering* 2011; 10:536-541.
- 176. Simchia A, Pohl H.** Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder. *Materials Science and Engineering A* 2003; 359:119–128.
- 177. Louvis E, Fox P, Sutcliffe CJ.** Selective laser melting of aluminium components. *Journal of Materials Processing Technology* 2011; 211,2:275-284.
- 178. Orru R, Licheri R, Locci MA, Cincottini A, Cao G.** Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater Science Eng. R. Reports.* 2009;63:127-287.
- 179. Zhao Y, Taya M, Kang YS, Kawasaki A.** Compression behavior of porous Ni Ti shape memory alloy. *Acta Materialia* 2005; 53:337-43.
- 180. Lifland ML, Okazaki K.** Properties of titanium dental implants produced by electro-discharge compaction.. *Clinical Material* 1994;17: 203-209.
- 181. Okazaki K.** Reviews in Particulate Materials 1994;2:215-269.
- 182. Okazaki K.** Physical characteristics of Ti6Al4V implants fabricated by electrodischarge compaction. *Journal of Biomedical Materials Research* 1991; 25,12:1417-1430.
- 183. Lee W H, Hyun C Y.** Fabrication of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in an one-step process. *Journal of Materials Processing Technology* 2007;189 (1-3):219-223.
- 184. Miyao R. J.** *Dent. Mater* 2001;20,6: 344-355.
- 185. Lifland M, Okazaki K.,** Properties of titanium dentals implants produce by electro-discharge compaction. *Clin Mater* 1994; 17:203-209.

- 186. Parthasarathy J, Starly B.** Mechanical evaluation of porous titanium (Ti₆Al₄V) structures with electron beam melting (EBM). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2010; 3:249-259.
- 187. www.arcam.com**
- 188. Xiang Lia et al.** A novel composite scaffold consisted of porous titanium and chitosan sponge for load-bearing applications: fabrication, characterization and cellular activity. *Composites Science and Technology* 2015; 117:78-84.
- 189. Jaeckel M.** Process for the Production of Substantially Spherical Lightweight Particles of Metal 1983. German Patent DE 3210770 A1.
- 190. Andersen O, Waag U, Schneider L, Stephani G, Kieback B.** Novel Metallic Hollow Sphere Structures. *Advanced Engineering Materials* 2000;2:192-195.
- 191. Li JP, Li SH, Groot K, Layrolle P.** Preparation and characterization of porous titanium. *Key Eng Mater* 2002;218:51-4.
- 192. Wieding J, Souffrant R, Mittelmei W.** Finite element analysis on the biomechanical stability of open porous titanium scaffolds for large segmental bone defects under physiological load conditions. *Medical Engineering & Physics* 2013; 35:422-432.
- 193. Boccaccio A, Ballini A, Pappalettere C, Tullo D, Cantore S, Desiate A.** Finite element method (FEM), mechanobiology and biomimetic scaffolds in bone tissue engineering. *Int J Biol Sci* 2011; 7,1:112-32.
- 194. Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ.** Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *J Am Ceram Soc.* 2006; 89, 6:1771-1789.
- 195. Chino Y, Dunand DC.** Directionally freeze-cast titanium foams with aligned elongated pores. *Acta Materialia* 2008; 56:105-113.
- 196. Yook SW, Yoon BH, Kim HE, Koh YH, Kim YS.** Porous titanium (Ti) scaffolds by freezing TiH₂/camphene slurries. *Mater. Lett.* 2008; 62,30:4506-4508.
- 197. Deville S, Saiz E, Tomsia A.** Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia* 2007; 55, 6:1965-1974.
- 198. Cohen LA, Power WH, Fabel DA.** New metal foams ar high porous and uniform. *Mater Eng* 1968; 67:44.
- 199. Bugnet B, Doniat D.** 1985. European Patent Application, 0,151,064.
- 200. Badiche X, Forest S, Guibert T, Bienvenu Y, Bartout JD, Ienny P, Croset M, Bernet H.** *Materials Science and Engineering* 2000; A289:176.
- 201. www.dunlop-equipment.co.uk/prod_retimet.htm**
- 202. www.celmet.com**
- 203. www.recemat.nl/eng**
- 204. www.smileclinic.sk/zubne-implantaty**
- 205. www.zimmerbiomet.com/medical-professionals/hip/product**

- 206. www.neuroradiologycases.com/2012/02/discectomy-and-disc-cage-mri.html**
- 207. Lascano Farak S.** Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral Universidad del Norte, Colombia, 2012.
- 208. Kikuchi, Masafumi, Takahashi, Masatoshi, Okuno, Osamu.** Elastic moduli of cast Ti–Au, Ti–Ag, and Ti–Cu alloys. *Dentals Materials* 2006; 22, 7:641-646.
- 209. ASTM C373-14.** Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles.
- 210. ASTM E9-09.** Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature.
- 211. ASM-International Nondestructive evaluation and quality control.** 9th ed, 1989.
- 212. Trueba P, Chicardi E, Rodríguez-Ortiz JA, Pavón JJ, Cobos J, Torres Y.** Processing and Characterization of Materials with Controlled Radial Porosity for Biomedical and Nuclear Applications. *Key Engineering Materials* 2016; 704:325-333.
- 213. Torres Y, Pavón JJ, Trueba P, Cobos J, Rodríguez-Ortiz JA.** Design, fabrication and characterization of titanium with graded porosity by using space-holder technique. *Procedia Materials Sciencie*, 8th Internacional Conference on Porous Metals and Metallic Foams 2013.
- 214. Pavón JJ, Trueba P, Rodriguez-Ortiz JA, Torres Y.** Development of new titanium with longitudinal gradient porosity by espace-holder technique. *Journal of Materials Science* 2015; 50,18:6103-6112.
- 215. ISO 13314:2011.** Mechanical testing of metals-Ductility testing-Compression test for porous and cellular metals.
- 216. Torres Y, Trueba P, Pavón JJ, Chicardi E, Kamm P, García-Moreno F, Rodríguez-Ortiz JA.** Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity bone implants. *Material and Design* 2016; 110:179-187.
- 217. Torres Y, Trueba P, Pavón J, Montealegre I, Rodríguez-Ortiz JA.** Designing, processing and characterization of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions. *Materials & Design* 2014; 63: 316-324.
- 218. Nielsen LF.** Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials. *Journal of the American Ceramic Society* 1984; 67:93-98.



PARTE SEGUNDA

COMPENDIO DE TRABAJOS

Los trabajos publicados en el marco de esta Tesis se adjuntan en este apartado y son los siguientes:

1. Relacionados con gradiente longitudinal de porosidad:

a) por ruta PM a bajas presiones y límites

Designing, processing and characterization of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions.

Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, I. Montealegre, J.A. Rodríguez-Ortiz. Materials & Design, 63 (2014), 316–324.

ISSN: 0264-1275. Impact Factor (2015): 3.501 (Q1 – 45/271).

b) por ruta de espaciadores

Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique.

J.J. Pavón, P. Trueba, J.A. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres. Journal of Materials Science, 50 (18) (2015), 6103-6112.

ISSN: 0022-2461. Impact Factor (2015): 2.302 (Q2 – 82/271).

2. Relacionados con el nuevo dispositivo para la obtención de gradiente radial de porosidad: diseño fabricación e implementación del mismo

a) por ruta PM a bajas presiones y límites

Titanium for Biomedical Application with Radial Graded Porosity: Development of a Novel Compaction Device.

Y. Torres, P. Trueba, J.J. Pavón, J.A. Rodríguez-Ortiz. IEEE, 345 E 47TH ST, New York, NY 10017 USA, PAHCE-2013. VIII Pan-American

Health Care Exchanges Conference (WOS: 000328694600135) 349 EA (2013).

b) por ruta PM con espaciadores

Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants. Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, E. Chicardi, P. Kamm, F. García-Moreno, J.A. Rodríguez-Ortiz. *Materials & Design*, 110 (2016), 179-187.

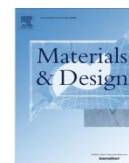
ISSN: 0264-1275. Impact Factor (2015): 3.997 (Q1 – 45/271).

Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso. Patente de invención P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, Ministerio de Industria Energía y Turismo. Universidad de Sevilla; (14/03/2016). J.A. Rodríguez-Ortiz, P. Trueba, Y. Torres, J.J. Pavón.

Designing, processing and characterization of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions.

Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, I. Montealegre, J.A. Rodríguez-Ortiz.

Materials & Design, 63 (2014), 316–324.



Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions

Y. Torres^{a,*}, P. Trueba^a, J. Pavón^{b,c}, I. Montealegre^a, J.A. Rodríguez-Ortiz^a

^a Department of Engineering and Science of Materials and Transportation, University of Seville, Seville, Spain

^b Group of Advanced Biomaterials and Regenerative Medicine, Bioengineering Programme, University of Antioquia, Medellín, Colombia

^c Department of Nuclear, Plasma and Radiological Engineering, College of Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2014

Accepted 4 June 2014

Available online 16 June 2014

Keywords:

Porous titanium
Powder metallurgy
Functionally graded material
Biomaterial
Stress shielding

ABSTRACT

Bone resorption events and consequent failure of titanium implants are frequently related to stress-shielding problems, due to stiffness mismatch with respect to bone. This is a mechanical incompatibility problem, which is difficult to resolve because of the challenge of replacing highly anisotropic biomechanical systems, as is the case of dental implants. This work describes the designing, processing and characterisation of cylindrical titanium samples with a longitudinally graded porosity obtained by conventional powder-metallurgy techniques. The design concept used was biomimetic, based on the stiffness properties of the tissues to be in contact with titanium dental implants. Processing conditions were optimised in terms of different parameters: structural integrity, porosity and mechanical properties. The influence of sintering temperature was evaluated in search of optimum results under the above criteria. The behaviour of longitudinal porosity and Young's modulus were consistent with the preliminary design concept from the original biomechanical system. Mechanical strength results were reasonably suitable for dental applications and they were favourably sensitive to increasing sintering temperature, due to a stronger adhesion between initial green layers of cylindrical samples. Results showed that it is possible to obtain a desired longitudinal gradient in Young's modulus, as well as suitable yield strength values. The optimised processing described suggests that it is a plausible candidate for manufacturing dental implants with a good balance between reduced stress shielding and suitable mechanical strength, which encourages us to undertake further work along the same lines.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Commercially pure titanium (cp Ti) and Ti–Al6–V4 alloy have been demonstrated to be the most biocompatible metallic biomaterials for bone replacement; this has been especially related to their surface properties, such as their passive oxide layer which makes them bio-inert, and their good mechanical properties for that biomechanical application [1]. These features have meant that the use of these materials for biomedical purposes has become a multibillion dollar market, with an important social and health impact worldwide [2]. Despite the recognised success of titanium implants, which has improved significantly during the last two decades with advances in osseointegration, they are still susceptible to improvements in their *in vivo* performance. Most research efforts have focused on surface and biointerface advances, and relatively few works have been dedicated to solving mechanical

mismatch problems with respect to bone. The high Young's modulus of titanium, implies that implants and prostheses avoid the transfer of an entire applied load to the bone, generating a stress-shielding phenomenon. As bone is a dynamic tissue, with its structure and density modulated by applied load, that mismatch between the Young's modulus of titanium and that of bone generates a loss of bone density, which is known as bone resorption. Many failures of titanium implants are associated with this phenomenon, generally manifested in fractures of surrounding bone, and subsequent loosening of the load bearing component of the prosthesis [3]. Therefore, it is desirable to design new implants and prostheses with lower stiffness than those currently available. This would allow resolving or reducing stress-shielding problems, without any important detrimental effect on mechanical strength. To that end, many research works can currently be found which are focused on the development of new implant materials with bone-matching moduli; some of them relate to metastable β -titanium alloys [4], magnesium and its alloys [5] and porous materials [6–8]. The manufacturing processes of the latter are diverse, and

* Corresponding author. Tel.: +34 954 482 276; fax: +34 954 460 475.

E-mail address: ytortes@us.es (Y. Torres).

the following may be highlighted: the electron beam melting process [9]; creep expansion of argon-filled pores [10]; directional aqueous freeze casting [11]; the rapid prototyping technique [12,13]; laser-engineered net shaping [14]; electric current activated/assisted sintering technique [15,16]; conventional powder metallurgy (PM) [17,18]; and space-holder technique [19–21]. Despite the important advances and insights obtained from the above works, it should be remembered that solving stress-shielding problems becomes even more difficult when considering very specialised and anisotropic biomechanical systems; this is the case of materials and tissues that will be in contact with a dental implant [22]. A top-to-bottom analysis of titanium implants allows us to detect that they will be in contact with the stiffer material of the prosthetic crown ($E = 100\text{--}200$ GPa), then the very soft and compliant tissue of the gum, then cortical bone ($E = 20$ GPa [23]) and trabecular bone divided into two zones of different porosity ($E = 0.5\text{--}1$ GPa [23]). Assuming that gum function is mainly as a seal, with a practically negligible mechanical support role, it is evident that the implant will suffer an anisotropic Young's modulus gradient with a strong decline from top to bottom (200 GPa down to 1 GPa). This fact will influence both the stress transfer to the bone and the structural integrity of the whole system. Therefore, it is rather interesting to design new implants with a graded porosity [24–26], that mimic the stiffness behaviour of the host biomechanical system, by considering the minimum mechanical strength for a successful application. This approach encompasses work [27] in which prosthetic parts with graded porosity were manufactured by using space-holder technique. This work showed the feasibility of processing parts, without mechanical testing or prior study of the processing and characterisation of the samples.

In line with the above, the aim of this work is to test the hypothesis that a conventional PM process is able to produce cylindrical titanium samples, with longitudinally graded porosity, that could be good candidates for solving the stress-shielding problem of dental Ti implants. Several optimisation steps and a complete microstructural and mechanical characterisation of the samples are included. Sample design corresponds to a bio-inspired framework in which the main criteria are the stiffness characteristics of the biomechanical system that would be in contact with a titanium dental implant. The authors chose the initial processing conditions based on their previous work on homogenous porous titanium by conventional PM [28] and loose-sintering technique [29]. An interesting study of the optimal mechanical pressure and sintering temperature was carried out in the same previous works, in order to determine the parameters which would allow a desired porosity to be obtained. The main starting point in the present work was to select a gradient design with four layers by applying different compaction pressures with a sintering temperature at 1000°C . Afterwards, the optimal number of layers and sintering temperature were investigated by considering the criteria of structural integrity, the desired gradient of Young's modulus, and the mechanical strength represented by the yield strength. Cylindrical samples with graded porosity can be designed based on the stiffness anisotropy associated with materials and tissues in dental implantology.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Commercially pure titanium (cp Ti) powder with a chemical composition equivalent to Grade 4 (ASTM: F67-13) was fabricated by a hydrogenation/dehydrogenation process in order to be used as the starting material. The particle size distribution, according to the supplier, presented a size lower than $9.7\text{ }\mu\text{m}$ (D10), $23.3\text{ }\mu\text{m}$ (D50), and $48.4\text{ }\mu\text{m}$ (D90) (measured by a Mastersizer 2000).

2.2. Bio-inspired design criteria of porous samples with longitudinally graded porosity

As mentioned above, a bio-inspired design concept was used to obtain cylindrical samples with a longitudinally graded porosity. In order to reduce the drastic stiffness change between the crown and the cortical bone, which would be in contact with a dental implant, it was initially decided to divide the cylindrical sample into four layers (discs); this first method was named route 1. After the evaluation of these first results, several problems were detected and, consequently, adjustments of the manufacturing route were designed and performed to find solutions to these problems. These new routes were named route 2, route 3, route 4 and route 5. All processing conditions are described in the following section.

2.3. Processing of graded samples

Graded samples were obtained by conventional PM and a loose-sintering process. The conventional PM technique included mechanical compaction and sintering. An Instron 5505 universal machine (Instron, Norwood, MA, USA) was employed to apply the pressure needed to obtain the green compacts with a desired porosity. Prior to compaction, die-wall lubrication was performed to prevent cold welding between die and powder sample. The sintering process was performed in a Carbolite STF 15/75/450 ceramic furnace (Carbolite, Derbyshire, UK) with a horizontal tube for 2 h, under high vacuum ($\sim 10^{-5}$ mbar). The loose-sintering (LS) powder method is an interesting PM variant that includes a sintering step without previous compaction; this alternative technique to the conventional PM process is typically used to obtain samples with high porosities. The powders were set into an appropriately sized ceramic tube, into which was previously placed a multilayer green compact obtained by mechanical pressing, and then vibrated (eventually without vibration, LSWV). This step was completed in the same furnace used for sintering as mentioned above.

2.3.1. Starting processing conditions

The initial operational conditions were implemented in the route 1. Under the four-layer design concept, two layers were axially compacted one by one, taking into account the Young's modulus of a current titanium dental implant ($E_{Ti} = 110$ GPa [30]), and the corresponding Young's modulus of the tissues that would be in contact with it ($E_{crown} = 100\text{--}150$ GPa; $E_{bone} = 20$ GPa [23]). The first layer was consolidated at the highest compaction pressure, in order to achieve a Young's modulus close to a dental crown. Setting the first layer into the die, the second was compacted over the first. In this way, both layers were attached together and then ejected from the die and used as a substrate for layers 3 (LS) and 4 (LSWV). Such complete systems were put into the ceramic tube for the single sintering step.

A summary of the starting conditions and design of graded samples are presented in Table 1.

On the basis of the results, and to further optimise the process, several changes were made to the processing parameters, following evaluation of the structural integrity of the samples (visual inspection), porosity characterisation and mechanical testing. All the processing conditions are reported in the results section.

2.4. Characterisation of the specimens

2.4.1. Structural integrity and interface quality

Visual inspection of the samples allows preliminary information to be gathered about structural integrity and interface quality. To evaluate them, images of green compacts were captured after compaction and after sintering. Furthermore, macrographs were made of longitudinal sections at the end of the processing. A weighted

Table 1

Processing conditions of 4-layer gradient design (routes 1, 2, and 3) and results. Ed is dynamic Young's modulus.

Layer	Design	Processing conditions		Results		
		Weight (g)	Pressure (MPa)	Sintering temperature (°C)	Porosity (%)	Ed (GPa)
4	Highest porosity	0.50	LSWV	1000	45.0	25
3	High porosity	0.50	LS		44.6	27
2	Medium porosity	0.73	147		19.8	70
1	Lowest porosity	0.92	211.5		15.6	80

criterion was used to evaluate the results, grading structural integrity and interface quality on a scale of from 1 (very bad) to 5 (very good) interface. Firstly, structural integrity is based on the similarity to a perfect cylindrical sample without any cracks. Secondly, interface quality is related to the presence of cracks (macroscopically) or a very good adhesion between layers (microscopically).

2.4.2. Porosity

Density measurements of the whole sample were performed by Archimedes' method with distilled water impregnation because of its experimental simplicity and reasonable reliability (ASTM: C373-14). Total and interconnected porosity were calculated from density measurements. Moreover, porosity observations of each layer were captured by using a Nikon Epiphot optical microscope (Nikon, Tokyo, Japan) coupled with a Jenoptik Progres C3 camera (Jenoptik, Jena, Germany). Before this analysis, sectioned samples were suitably prepared by a sequence of conventional steps: resin mounting and grinding, followed by a mechano-chemical polishing with magnesium oxide and hydrogen peroxide. The main porosity characteristics estimated by this method were: (i) the pore shape factor, $F_t = 4A/P_t^2$, where A is the pore area and P_t is the experimental perimeter of the pore; (ii) the mean free path between the pores, λ (a measure of the mean size of the titanium matrix); (iii) the

equivalent diameter, D_{eq} ; (iv) the pore contiguity, C_p (this parameter is a measure of the pore interconnectivity and it is calculated in the same way as cemented carbide [31], and (v) the porosity itself.

2.4.3. Mechanical testing

A universal electromechanical Instron machine was used to run compression tests. The specimen dimensions were fixed to recommendations from standard ASTM: E9-09 (height/diameter = 0.8) and strain rate was 0.005 min^{-1} [31–33]. All tests were stopped at a strain of 50%. Afterwards, Young's modulus (E), and yield strength (σ_y), were estimated. Young's modulus calculations from compression stress–strain curves were corrected by including the stiffness of the testing machine (87.9 kN/mm). In addition, dynamic Young's modulus measurements by ultrasonic technique were performed by a Krautkramer USM 35 instrument (GE Measurement & Control Solutions, Minden, NV), which was used to estimate both the longitudinal and transverse propagation velocity of acoustic waves. In order to evaluate longitudinal waves, a Panametric S-NDT probe of 4 MHz was used and a Panametric S-V153 probe of 1 MHz/.5 was employed to measure cross-sectional waves. For nonporous cp Ti samples, velocities of longitudinal and cross-sectional waves were 6.1 km/s and 3.12 km/s, respectively [34]. Once the acoustic wave velocities were measured,

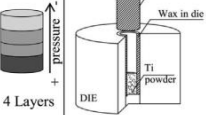


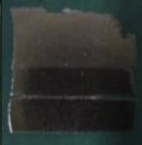
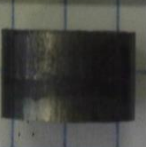




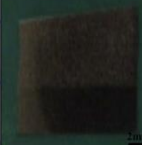
Design	Compaction Process	Sintering Process	Results		
		High vacuum pressure $\sim 10^{-5}$ mbar	Green compact	After sintering	Longitudinal cross-section
Route 1	 <p>4 Layers</p>	(A) <ul style="list-style-type: none">• 2 hours at 1000°C• rate of temperature: 20 °C/min until 800°C and 10°C/min until 1000°C.			
			(a) I.I.Q.=3	(b) I.I.Q.=1	(c) I.I.Q.=2
Route 2	Idem route 1	Idem route 1			
			(d) I.I.Q.=4	(e) I.I.Q.=2	(f) I.I.Q.=3
Route 3	Idem route 1	(B) <ul style="list-style-type: none">• 2 hours at 1000°C• rate of temperature: 15 °C/min until 800°C and 5°C/min until 1000°C and thirty minutes dwell time at 400 °C and 800 °C.			
			(g) I.I.Q.=5	(h) I.I.Q.=1	(i) I.I.Q.=4
- Interfacial and Integrity Quality (I.I.Q.) -					

Fig. 1. Summary of gradient designs, compaction and sintering processing conditions, and results of the routes 1, 2 and 3.

Table 2

Processing conditions of 6-layer gradient design (routes 4 and 5) and resultant porosity.

Layer	Design	Route 4			Route 5		
		Processing conditions		Results	Processing conditions		Results
		Pressure (MPa)	Sintering temperature (°C)	Porosity (%)	Pressure (MPa)	Sintering temperature (°C)	Porosity (%)
6	Highest porosity	LSWV	1000	45.0	LSWV	1100	43.0
5	High porosity	LS		44.6	LS		41.0
4	Medium porosity	73.5		32.2	19.3		31.4
3	Porosity	147.4		19.8	38.5		21.8
2	Low porosity	179.0		17.7	64.1		16.7
1	Lowest porosity	211.5		15.6	89.7		11.5

dynamic Young's modulus calculation was made by the use of an appropriate mathematical expression [35].

3. Results and discussion

3.1. Structural integrity of graded samples (visual inspection criteria)

3.1.1. Route 1

Fig. 1 shows the aspect of the samples obtained via route 1 (Table 1). The presence of wax between layer 1 and 2 in the green compacts is showed in Fig. 1a. Wax is normally used as a die-wall lubricant in the manufacture of homogeneous cylindrical samples by conventional PM. The lack of a minimum structural integrity and the gap between layers 1 and 2 of the sintered samples (Fig. 1b), can also be noted. A small amount of wax remains between layers and prevents a perfect cold joint between them in the green compact, which promotes a separation between layers during sintering (Fig. 1b and c). Therefore, die-wall lubrication was avoided for the next set of samples (route 2).

3.1.2. Route 2

This processing route was performed under the same conditions used in route 1, excluding the step of using wax as a die-wall lubricant; only the punch that was used to press the samples was lubricated. The improvements, obtained by introducing the above modification, are represented in Fig. 1d–f. Remarkable advances were reached: in (i) total elimination of residual wax at the interfaces of green samples, as well as in (ii) improvement of

structural integrity of the upper layers (LS and LSWV). However, the lack of integrity of the lower layers (1 and 2) is evident, indicating the need to explore other optimisation factors such as those which are sintering stage related.

3.1.3. Route 3

Two modifications in the sintering treatment were implemented in this route, in order to enhance the micro-movements between layers due to different shrinkages (Fig. 1b): (i) the rate of temperature of 15 °C/min and 5 °C/min instead of 20 °C/min and 10 °C/min, respectively; and (ii) thirty-minutes-dwell time at 400 °C and 800 °C. Both changes provided more time for layer joining, reducing the different shrinkage between them. These improvement effects were even more effective between layers 3 and 4 (LS and LSWV) as can be seen in Fig. 1h. Therefore, another change had to be made to the design of the layers, in order to diminish shrinkage between them (route 4).

3.1.4. Route 4

The results obtained through route 3 led us to keep the same operation conditions, except for the number of layers to be pressed and the subsequent compaction pressures. To reduce abrupt change between porosity layers, their design was increased from four to six, with the inclusion of two intermediate compaction pressures (Table 2, route 4); in this context, the different shrinkage during sintering was reduced, as was the final effect on the interface quality. This hypothesis was supported by the fact that in all previous tests (routes 1, 2 and 3), the top layers (interface 3–4)

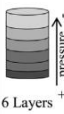
Design	Compaction Process	Sintering Process	Results		
Route 4 	Idem route 2	High vacuum pressure $\sim 10^{-5}$ mbar (B)	Green compact	After sintering	Longitudinal cross-section
		Idem route 3	(j) I.I.Q.=5	(k) I.I.Q.=4	(l) I.I.Q.=5
Route 5	Idem route 4	(C) • 2 hours at 1100°C • rate of temperature: 15 °C/min until 800°C and 5°C/min until 1100°C and thirty minutes dwell time at 400 °C and 800 °C.	(m) I.I.Q.=5	(n) I.I.Q.=5	(o) I.I.Q.=5
			- Interfacial and Integrity Quality (I.I.Q.) +		

Fig. 2. Summary of gradient designs, compaction and sintering processing conditions, and results of the routes 4 and 5.

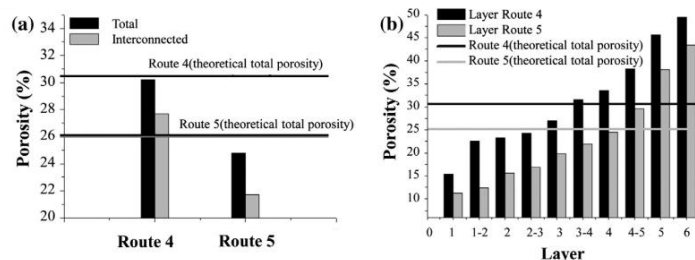


Fig. 3. Results of total and interconnected porosity in routes 4 and 5: (a) on the whole sample; (b) on each layer.

with least difference in compaction pressures between them, exhibited better integrity. Improvements due to the implementation of this new route can be observed in Fig. 2j–l. A lower porosity gradient between layers of green samples effectively reduced sintering shrinkage between them. Therefore, the good structural integrity of both fabricated green (Fig. 2j) and sintered samples (Fig. 2k and l) demonstrates that reduction of compaction pressure between layers drastically enhances interface integrity.

3.1.5. Route 5

This route was the result of considering the same concept of intermediate pressures to improve interface integrity as in the case of route 4. Indeed, an increase of the sintering temperature was set in route 5, 1000–1100 °C, to obtain a better interface quality between layers. Therefore, other compaction pressures were used for each layer. The compaction pressure was decreased to obtain a balance with reduced porosity due to increased temperature (1100 °C); this helped to obtain similar porosity of the layers. This fact is related to the influence of that temperature increment from 1000 °C to 1100 °C, which is reflected in the processing conditions that appear in Table 2, route 5.

All structural integrity improvements observed in specimens sintered at 1000 °C through routes 2–4, were also obtained in specimens produced at 1100 °C by route 5. Furthermore, the interfaces of samples made by route 5 were significantly better than in samples produced in previous routes (Fig. 2m–o).

3.2. Comparative analysis of optimal routes

The fabricated samples were characterised in order to make a detailed comparison of the significant differences between the routes 4 and 5. In addition, the porosity and mechanical properties were studied.

3.2.1. Porosity characterisation

Some features can be highlighted from samples fabricated by route 4: (i) total porosity (30.1%, in Fig. 3) is reasonably close to the theoretical one (30.5%); the latter is estimated from the expected porosity of each layer according to previous results [28–30] (Table 2), and by using a conventional mixing rule. This can be assumed as indicative of good methodology and processing feasibility; (ii) the porosity of the layers along the cylindrical samples presents a gradually increasing trend, which confirms the success of the graded design concept. Even by comparing individual porosity values of each layer there is an almost perfect match with respect to the theoretical (Fig. 3b vs. Table 2, route 4); (iii) micrographs of longitudinal sections of samples confirm the graded porosity and show a clear lack of joining at the interfaces (Fig. 4, route 4). This latter defect is associated with the greater gradient of compaction pressures (138 MPa) between the layers, as well as with the lower sintering temperature (1000 °C). The influence

of the gradient is evident from simple observation of the differences between the 4 and 5 interfaces (LS and LSWV) in comparison to the others. As was previously mentioned, the higher compaction pressure gradient, the higher the porosity difference, which implies a higher shrinkage difference during sintering.

The main finding on porosity measurements from route 5 samples is that the total porosity (24.9%) is close to the theoretical (26.0%) (Fig. 3). However, the difference between the theoretical and measured porosities is higher than that observed in route 4. In addition to a logical reduced porosity [28,29], the higher sintering temperature (1100 °C) used implies a higher shrinkage during sintering treatment in route 5 samples, as well as a better adhesion between interfaces with respect to route 4. This improvement is

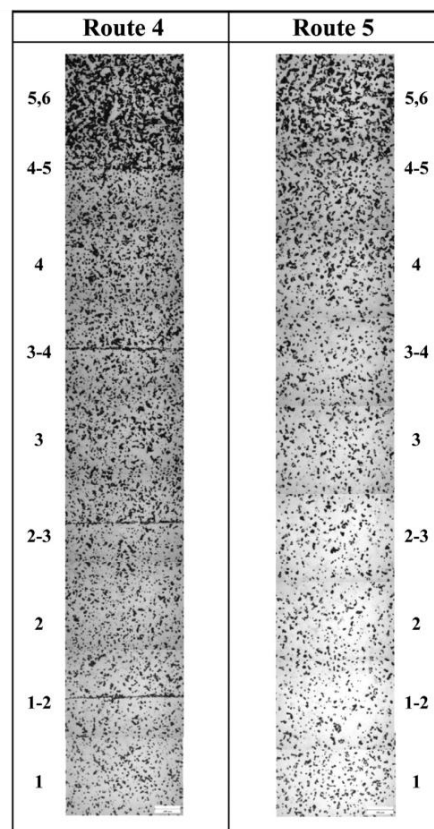


Fig. 4. Micrographs of longitudinal section of samples routes 4 and 5.

evident from the micrographs of the longitudinal section (see Fig. 4).

There was a significant improvement of the adhesion of layers as the fabrication routes were modified. This is a consequence of two facts: (i) the compaction pressure gradient between layers was clearly reduced in route 5 versus route 4 (layers 3–4, 19.25 MPa vs. 73.9 MPa; layers 2–3, 25.6 MPa vs. 31.6 MPa and layers 1–2, 25.6 MPa vs. 32.5 MPa, respectively). It means that a lower porosity gradient of the green compacts implies a lower shrinkage gradient between layers during sintering, obtaining stronger interfaces; (ii) a higher sintering temperature also means a higher global shrinkage during sintering, which also promotes improved post-sintering adhesion between layers (Fig. 4b). Obviously, these stronger interfaces obtained by route 5 are expected to have an important function in the mechanical response of these graded samples, as will be discussed in Section 3.2.2.

The porosity morphology parameters obtained in both processing routes are shown in Fig. 5: (i), in both routes, samples show that the equivalent diameter (D_{eq}) increases as compaction pressure reduces along the graded cylindrical sample. Even more important is the gradual and continuous attenuation of this parameter, which verifies the gradient character of the samples; to some extent, this behaviour also validates both the design concept and the manufacturing process. It must be remarked that both processing routes present similar values of equivalent diameter for the highest pressures (layers 1–4), while values for the lowest pressures are clearly different. It indicates different sensitivity to sintering temperature because those layers (5 and 6) correspond to LS and LSWV in both kinds of sample. It should also be noted that the equivalent diameters of these two layers (LS and LSWV) are smaller than the others; however, shape factors (F_f) are larger

for route 5, suggesting that these layers will exhibit a better mechanical resistance than the others. Despite having a lower slope than the equivalent-diameter trend, the gradual trend of this parameter along the sample is also indicative of the effectiveness of the graded design. Note that route 5 samples (1100 °C) exhibit a practically constant pore shape factor, indicating a negligible sensitivity to the applied compaction pressures; however, for low-pressure layers, LS and LSWV, there is a clear decline; (ii) the pore shape factor of route 4 samples (1000 °C) is always higher than the pore shape factor of route 5 (1100 °C), except for layers 5 and 6, which have the highest porosity. This would mean that those layers of route 5, being the most fragile, will have a better mechanical response than layers of route 4; (iii) in both processing routes, mean free path (λ) increases with compaction pressure, and the gradient behaviour is more evident in the case of route 5. In the case of route 4, mean free path (λ) is mainly constant, which is a sign of its poor sensitivity to the applied compaction pressure. From the mechanical point of view, route 4 samples would present a better response than those of route 5; that is expected because λ values of route 4 samples were always higher than those of route 5, except for layers 5 and 6, in which cases that trend is inverted; (iv) pore contiguity (C_p) shows an incremental behaviour with reducing compaction pressures for both processing routes; however, those increasing trends along the samples do not have a clear gradient-like behaviour. The most remarkable feature in Fig. 5 is that C_p values (whole and layer by layer) of route 4 samples are clearly higher than those of route 5, which is consistent with previous interconnected porosity measurements (see Fig. 3). In summary, the global behaviour of porosity morphology parameters allows a better mechanical strength to be expected from route 5 (1100 °C) samples. This topic will be discussed in the following section.

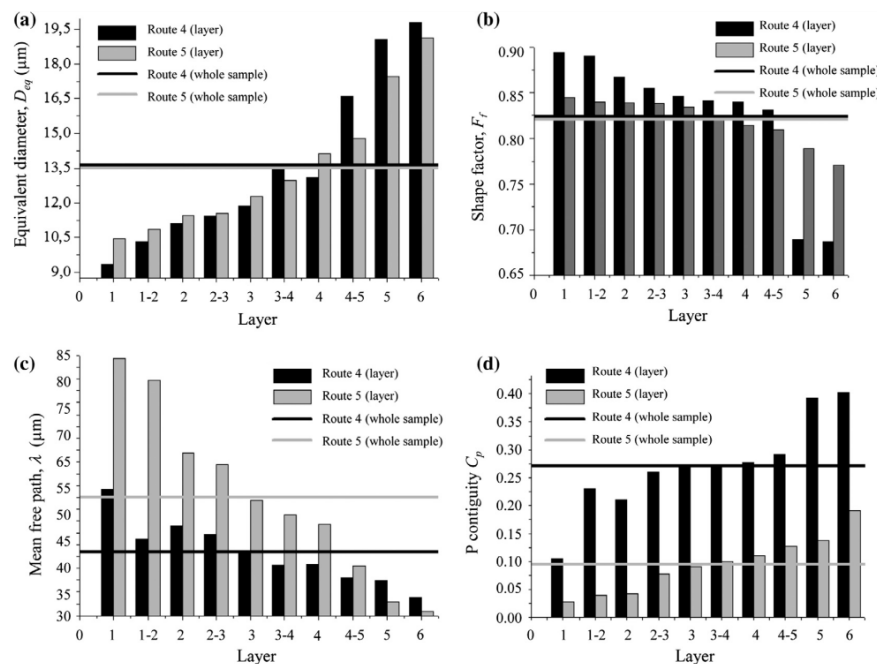


Fig. 5. Summary of pore morphology parameters on each layer in routes 4 and 5: (a) Equivalent diameter (D_{eq}); (b) shape factor (F_f); (c) mean free path (λ) and (d) pore contiguity (C_p).

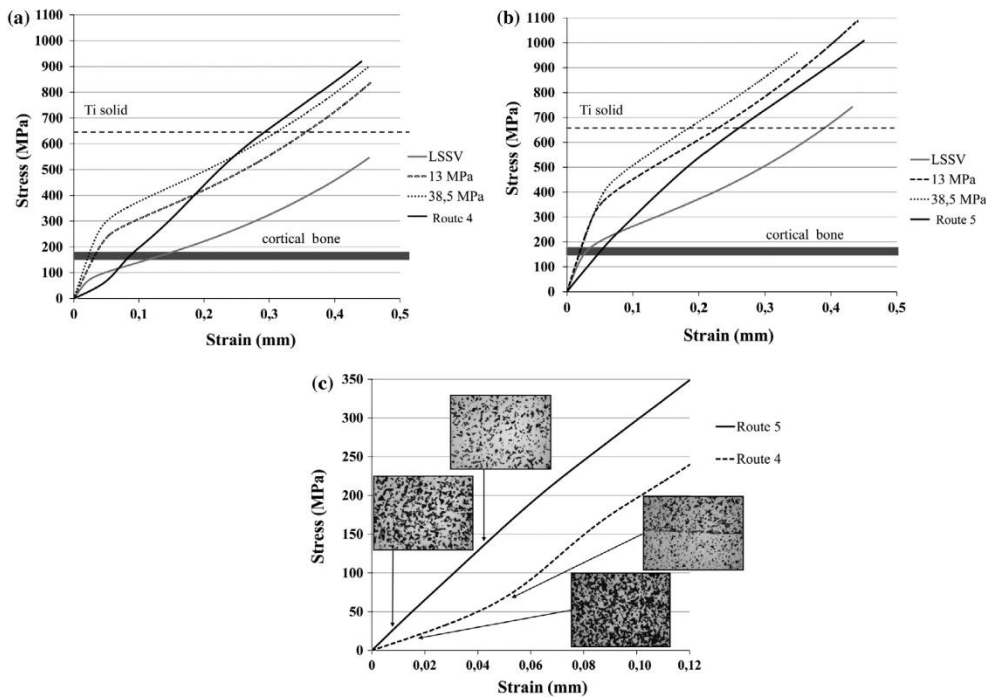


Fig. 6. Stress–strain curves from compression tests performed on samples corresponding to processing routes 4 and 5. (a) and (b) comparison with conventional PM and loose sintering samples; (c) relationships with porosity morphology of every sample.

3.2.2. Mechanical testing

Fig. 6 shows stress–strain curves from compression tests performed on samples corresponding to processing routes 4 (1000 °C), Fig. 6a, and 5 (1100 °C), Fig. 6b. The mechanical behaviour of cylinders with graded porosity is compared with that obtained for compacts with homogeneous porosity [28,29], as well as the yield strength of cortical bone tissue and solid titanium. Moreover, Fig. 6c shows details of the stress–strain curves, and the relationship with the quality of the interfaces. The curve corresponding to route 4 (1000 °C) shows an initial non-continuous growth as stress is increased, associated with drops in load due to both a highest porosity and the lack of adhesion between initially separated interfaces; it exhibits a typical initial response of a highly porous solid. As a consequence, yield strength is very low with respect to both titanium monolith and cortical bone. In contrast, curves of route 5 appear with a better mechanical response and with a clear continuous growth. In that context, yield strength is clearly higher than route 4 samples and, what is even more important, is also higher than that of cortical bone. Despite the reasonably similar stiffness of both samples, there is an important difference in mechanical response, especially in yield strength. This different mechanical behaviour can be explained in terms of three different kinds of factors, which were previously analysed: total and interconnected porosity (whole and by individual layer), interface integrity and porosity morphology parameters (D_{eq} , F_f , λ , C_p). From the porosity of the whole samples, it is evident that differences observed between samples from each processing route (Fig. 3) are certainly consistent with the stress–strain curves: both total and interconnected porosities of route 4 (1000 °C) samples are higher than those of route 5 (1100 °C), as well as the porosities measured layer by layer. These trends are directly related to the

good mechanical response of route 5 (1100 °C) samples. From the interface structural integrity, a direct relationship with mechanical strength can be also stated: route 4 samples present interfaces with the worst adhesion (Fig. 4) and, therefore, they behave as important sample defects during compression tests. These defects are clearly reflected in both elastic and plastic responses in the stress–strain curves. Finally, porosity morphology parameters present the following relationships with the mechanical properties of each sample: (i) the equivalent diameter behaviour is consistent with the higher mechanical strength of route 5 samples (layers 1–4 similar values, layers 5–6 higher values of route 5); (ii) the pore shape factor is partially consistent with the mechanical response (layers 1–4, route 4 is slightly higher; 5–6, the most fragile, route 5 is higher); (iii) the mean free path (λ) was higher for all sample layers from route 5, except for layers 5–6; this can be also assumed to favour the highest mechanical strength of route 5 samples.

Regarding stiffness results from stress–strain curves, it must be noted that both kinds of samples present a similar elastic response. In order to obtain more reliable Young's modulus measurements, samples must be tested by using ultrasound technique, as was demonstrated by Torres et al. [28,32,34]. These measurements (Fig. 7) confirm that both kinds of samples exhibit similar Young's modulus values, which are reasonably close to that of cortical bone ($E_{r5} \approx 38$ GPa, $E_{r4} \approx 36$ GPa, $E_{cb} \approx 20$ GPa). Furthermore, indirect calculations of Young's modulus by using the Nielsen model (including experimental porosity parameters) confirm the graded character of samples regarding stiffness. It must be noted that Young's modulus behaviour along the samples has a direct relationship with the porosity percentage in each layer, whilst its agreement with porosity parameters is not so defined. This verifies the stronger sensitivity of Young's modulus to porosity percentage.

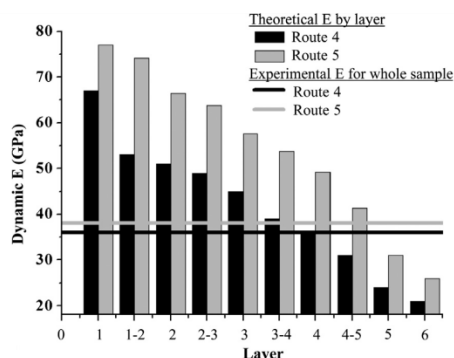


Fig. 7. Experimental Young's modulus evaluated by ultrasonic technique on whole sample versus theoretical Young's modulus on each layer using the Nielsen's model in routes 4 and 5.

It is somewhat remarkable that the Young's modulus of route 4 samples, with the better mechanical strength, ranges from 75 GPa (upper and stiffer layer, to be in contact with prosthetic crown in oral implantology) up to 24 GPa (lower and more compliant layer, to be in contact with cortical bone).

Summarising the mechanical testing results, the following more important features can be emphasised: (i) the mechanical properties of both kinds of samples (route 4 and route 5) are so far well in agreement with microstructural and porosity features; (ii) the route 5 samples exhibit the best mechanical balance between a suitable yield strength and a reasonably low Young's modulus for the desired application; they also have an appropriate stiffness gradient between the elasticity of the prosthetic crown and the cortical bone, in order to be used in oral implantology.

4. Conclusions

Once the PM processing of cylindrical samples with a longitudinal porosity gradient by PM, with a stiffness gradient between that of a prosthetic crown and that of cortical bone, was optimised and characterized, the following findings can be summarised:

- (1) The structural integrity and repeatability of samples was clearly sensitive to die lubrication, compaction pressure gradient between layers and sintering temperature.
- (2) The best gradient corresponded to a 6-layer system (route 5) with a low pressure gradient between them, for a sintering temperature of 1100 °C with a balance between a high mechanical strength, a low whole stiffness, and the best stiffness gradient.
- (3) Consistency of design criteria of the porosity and the elastic-plastic behaviour of tested samples (bulk and layer-by-layer) has exhibited a good agreement with all porosity and microstructural features. Elastic response was more sensitive to porosity percentage, whilst yield strength is consistent with porosity morphology parameters, and it is strongly sensitive to interface adhesion as well.
- (4) Optimum processing conditions (route 5, 1100 °C) were able to achieve not only the better mechanical strength, but also Young's modulus values from 75 GPa (in contact with a prosthetic crown) up to 24 GPa (in contact with cortical bone). This tendency of mechanical properties indicate that optimum PM processing can help to reach the better mechanical balance between suitable yield strength and a reasonably low Young's modulus.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), Spain, through the project Ref. MAT2010-20855. In addition, the authors wish to thank I. Rube and M. C. Martín for their collaboration in some of the experimental tasks of this paper.

References

- [1] Thieme M, Wieters K-P, Bergner F, Scharnweber D, Worch H, Ndog J, et al. Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants. *J Mater Sci – Mater Med* 2001;12:225–31.
- [2] Crowninshield RD, Rosenberg AG, Sporer SM. Changing demographics of patients with total joint replacement. *Clin Orthop Relat Res* 2006;443:266–72.
- [3] Brunette D, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in medicine: materials science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. Berlin: Springer; 2001.
- [4] Qazi JI, Rack HJ, Marquardt B. High-strength metastable beta-titanium alloys for biomedical applications. *JOM* 2004;56:49–51.
- [5] Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials* 2006;27:1728–34.
- [6] Gibson L, Ashby M. Cellular solids: structure and properties. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1997.
- [7] Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. *Prog Mater Sci* 2001;46:559–632.
- [8] Singh R, Lee PD, Dashwood RJ, Lindey TC. Titanium foams for biomedical applications: a review. *Mater Technol* 2010;25:127–36.
- [9] Parthasarathy J, Starly B, Raman S, Christensen A. Mechanical evaluation of porous titanium (Ti6Al4V) structures with electron beam melting (EBM). *J Mech Behav Biomed Mater* 2010;3:249–59.
- [10] Oppenheimer SM, Dunand DC. Porous NiTi by creep expansion of argon-filled pores. *Mater Sci Eng. A* 2009;523:70–6.
- [11] Chino Y, Dunand DC. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Mater* 2008;56:105–13.
- [12] Ryan GE, Pandit AS, Apatsidis DP. Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique. *Biomaterials* 2008;29:3625–35.
- [13] Wiria FE, Shyan JY, Lim PN, Wen FGC, Yeo JF, Cao T. Printing of titanium implant prototype. *Mater Des* 2013;49:S101–5.
- [14] Krishna BV, Bose S, Bandyopadhyay A. Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants. *Acta Biomater* 2007;3:997–1006.
- [15] An YB, Oh NH, Chun YW, Kim YH, Kim DK, Park JS, et al. Mechanical properties of environmental-electro-discharge-sintered porous Ti implants. *Mater Lett* 2005;59:2178–82.
- [16] Orrù R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater Sci Eng. R: Reports* 2009;63:127–287.
- [17] Oh IH, Nomura N, Masahashi N, Hanada S. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Mater* 2003;49:1197–202.
- [18] Naito Y, Bae J, Tomotake Y, Hamada K, Asaoka K, Ichikawa T. Formability and mechanical properties of porous titanium produced by a moldless process. *J Biomed Mater Res Part B – Appl Biomater* 2013;101B:1090–4.
- [19] Wen CE, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Mater* 2001;45:1147–53.
- [20] Jha N, Mondal DP, Majumdar JD, Badkul A, Jha AK, Khare AK. Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route. *Mater Des* 2013;47:810–9.
- [21] Li BQ, Wang CY, Lu X. Effect of the pore structure on the compressive property of porous Ti produce by powder metallurgy technique. *Mater Des* 2013;50:613–9.
- [22] Traini T, Mangano C, Sammons RL, Mangano F, Macchi A, Piattelli A. Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants. *Dent Mater* 2008;24:1525–33.
- [23] Currey J. Handbook of biomaterials properties. In: Black JH editor. London: Garth; 1998.
- [24] Miao X, Sun D. Graded/Gradient Porous Biomater Mater 2010;3:26–47.
- [25] Oh IH, Segawa H, Nomura N, Hanada S. Microstructures and mechanical properties of porosity-graded pure titanium compacts. *Mater Trans* 2003;44:657–60.
- [26] Lee JW, Lee JS, Kim MG. Fabrication of porous titanium with directional pores for biomedical applications. *Mater Trans* 2013;54:137–42.
- [27] Laptev A, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape. *Powder Metall* 2004;47:85–92.
- [28] Torres Y, Pavón JJ, Nieto I, Rodríguez JA. Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications. *Metall Mater Trans B* 2011;42:891–900.

- [29] Torres Y, Lascano S, Bris J, Pavón JJ, Rodríguez JA. Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques. *Mater Sci Eng. C* 2014;37:148–55.
- [30] Collins FW. The physical metallurgy of titanium alloys. Ohio: Metals Park; 1984.
- [31] Bansiddhi A, Dunand DC. Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders. *Acta Biomater* 2008;4:1996–2007.
- [32] Torres Y, Pavón JJ, Rodríguez JA. Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. *J Mater Process Technol* 2012;212:1061–9.

- [33] Torres Y, Rodríguez JA, Arias S, Echeverry M, Robledo S, Amigo V, et al. Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique. *J Mater Sci* 2012;47:6565–76.
- [34] ASM-International. Nondestructive evaluation and quality control. 9th ed. 1989.
- [35] Kikuchi M, Takahashi M, Okuno O. Elastic moduli of cast Ti–Au, Ti–Ag, and Ti–Cu alloys. *Dent Mater* 2006;22:641–6.

***Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity
by space-holder technique.***

***J.J. Pavón, P. Trueba, J.A. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres. Journal of Materials
Science, 50 (18) (2015), 6103-6112.***



Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique

J. J. Pavón¹ · P. Trueba² · J. A. Rodríguez-Ortiz² · Y. Torres²

Received: 25 March 2015 / Accepted: 6 June 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract Bone replacement with conventional biomaterials entails a biomechanical incompatibility with respect to highly specialized and anisotropic bone tissue; stiffness mismatch is the most important example of that event, and it is always present in the components of all prosthetic systems for dental and joint replacements. In the case of titanium implants used for those biomedical applications, the main consequence of that mismatch is the bone resorption around the implants due to stress shielding with respect to bone. Bio-inspired design frameworks have opened a broad field of possibilities for new approaches to the stress-shielding phenomenon in bone replacements systems. To that end, conventional and non-conventional powder metallurgy have emerged as the feasible processing techniques for producing porous samples, which can match both complexity and anisotropy of bone tissue. Complete dental restoration is a good example of biomechanical systems with an important change of longitudinal stiffness once the components are implanted; therefore,

development of new prosthetics systems with graded porosity for continuous Young's modulus change is required. Samples with longitudinal graded porosity (symmetric and non-symmetric) by space-holder technique were developed, fabricated, and characterized in this work. Main findings indicated that the experimental procedure for space-holder elimination was effective, feasible, and reproducible, with better results for a compaction pressure of 800 MPa with low global NaCl content. Three-layer design (30/40/50) allowed stress shielding to be reduced without any important effect on mechanical strength with respect to the cortical bone.

Introduction

Successful clinical treatment through the replacement of damaged or diseased bone is a health issue which is not easily solved, and it remains a big challenge for both medical practice and the scientific community. Development and design of new bone implants must be addressed after considering complex interactions between exigent requirements of biocompatibility, biofunctionality, and biomechanical compatibility. Within this context, the biomaterials, dentistry, and orthopedics communities recognize that commercially pure titanium (CP Ti) is one of the effective materials for bone replacement. Despite the advantages of Titanium, the existence of some drawbacks is recognized: (1) interfacial issues associated with the presence of fibrous tissue, which compromises implant osteointegration; (2) a damage-prevention design criteria framework is required, in order to reduce the risk of fatigue failure; and (3) Ti implants present a higher stiffness than cortical bone (100–110 vs. 20 GPa), which, according to Currey [1], always entails a risk of failure due to

✉ Y. Torres
ytorres@us.es
J. J. Pavón
juan.pavon@udea.edu.co
P. Trueba
ptrueba@us.es
J. A. Rodríguez-Ortiz
jarortiz@us.es

¹ Group of Advanced Biomaterials and Regenerative Medicine, BAMR, Bioengineering Program, University of Antioquia, Medellín, Colombia

² Department of Engineering and Materials Science and Transportation, School of Engineering, University of Seville, Seville, Spain

consequent bone resorption. As bone is a dynamic tissue, density is maintained due to equilibrium between destruction and formation, which is a process that can be mechanically modulated. Gibson and Ashby [2] presented work of reference in this field. They reviewed and discussed the effects of metal plates on bone mass by a metabolic, structural and properties study. Once bone is in contact with a stiffer material, it does not receive the necessary load to maintain that equilibrium (stress shielding), and starts to reduce density due to the predominant activity of osteoclasts, which is the cell line responsible for bone resorption. Porous Ti-based alloys are being developed as an alternative orthopedic implant material, as they can provide good biological fixation through bone tissue ingrowth into the porous network. Recently, Yuhua et al. [3] reviewed developments of Ti-based alloys for medical applications based on different techniques, e.g., loose sintering [4], metal injection molding [5], freeze casting [6], spark plasma sintering [7], and so on. Powder-metallurgy (PM) techniques offer important advantages in reducing the stress shielding phenomenon; specifically, the space-holder technique exhibits some unique features in controlling porosity parameters, and allows the desired balance between stiffness and mechanical strength to be obtained. This specific PM technique involves using some substances to retain porosity after their removal. Xiong et al. [8], Esen and Bor [9] and Zhao and Sun [10], presented some reported examples of these substances, which are organic and inorganic compounds such as carbamide, ammonium bicarbonate, sodium chloride (NaCl), sodium fluoride (NaF), sucrose, magnesium, PVA, PMMA, etc.

Biomimetic and bio-inspired design frameworks of materials have emerged strongly during the last decade, and can be considered a plausible way of addressing the stress shielding issue between implants and bone. It can be easily shown that some natural and implanted biomechanical systems, such as dental and joints, exhibit important anisotropy and directional changes in both morphology and properties. Functionally graded/gradient materials (FGMs) are purposely designed with a continuous change (gradient) or step-wise change (graded) in specific structural or chemical features. FGMs have been used as biomaterials for dental and orthopedic applications [11–13]. In addition, FGMs using space-holder techniques can open an even broader range of possibilities. Banhart [14] reviewed the options for manufacturing metal foams and FGMs. It can be stated that there is a dearth of studies about alternatives to producing longitudinal graded porosity materials by space holder with the aim of developing new biomechanical systems for bone replacement, such as in the long bones, where the bone at the ends has the appearance of a sponge (cancellous or trabecular bone), while the middle of the bone shaft is rather dense (cortical bone). In previous works,

the authors have produced samples of titanium with homogeneous porosity by both conventional PM and space holder techniques [15–17], and samples with longitudinal graded porosity by loose-sintering and conventional PM technique [18]. Within that context, the purpose of this work is to obtain porous Ti biomaterials with a longitudinal graded structure specifically designed for cortical bone. The space-holder substance used was NaCl, due to its low cost, easy dissolution, and negligible residual toxicity. The influence of compaction pressure and space-holder content is also studied. Microstructural characterization, compression testing, and dynamic Young's modulus estimations were also performed.

Materials and methods

Materials

Mixtures of CP Ti powder (SE-JONG Materials Co. Ltd., Korea) and NaCl particles (Panreac Quimica SAU, Spain, purity >99.5 %) were processed with a NaCl concentration range of between 30 and 70 %. The mixtures [CP Ti + NaCl] were homogenized using a Turbula® T2C Shaker-Mixer for a time ≥ 40 min, by using a previously optimized protocol [16]. The Titanium powder was obtained by a process of hydrogenation/dehydrogenation, and it showed an irregular morphology with sizes of 9.7 μm (<10 %), 23.3 μm (<50 %), and 48.4 μm (<90 %). The chemical composition of CP Ti powder was equivalent to a grade IV CP Ti, according to a standard specification for unalloyed Titanium, for surgical implant applications [19]. The space-holder particles used had sizes of 183 μm (<10 %), 384 μm (<50 %), and 701 μm (<90 %).

Design and fabrication of samples

Combinations of layers with both symmetric and non-symmetric three-layer design were studied: three specific designs for high global NaCl content (Fig. 1a) and three specific designs for low global NaCl content (Fig. 1b). Five specimens were fabricated for every specific design. Intended distribution of NaCl (vol%) sought to improve pore interconnectivity in order to ensure the requirement of bone ingrowth within Ti implants. Cylindrical samples were axially compacted, layer by layer, at the same compaction pressure, one set at 600 MPa and another at 800 MPa. The mass of each layer was calculated taking in account the corresponding compressibility curve of the different mixtures. The initial goal was to obtain similar layer thicknesses, minimizing the effects of compaction pressure, and also to ensure requirements for uniaxial compression tests (height/diameter = 0.8, [20]). The initial

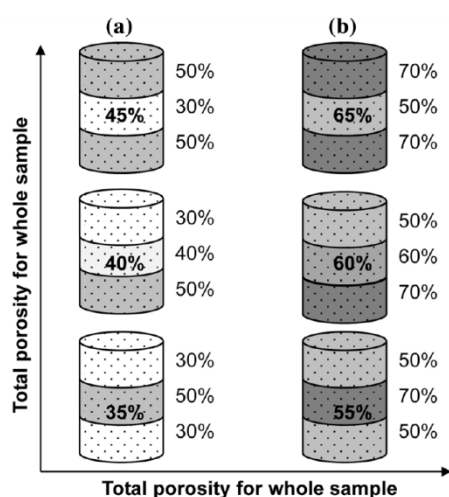


Fig. 1 Combinations of layers for longitudinal graded porosity (symmetric and non-symmetric): **a** low global NaCl content designs: vol% by layer and equivalent for the whole sample; **b** high global NaCl content designs: vol% by layer and equivalent for the whole sample

conditions for the elimination of space holder from the green compacts (specific designs) were deionized (DI) water at 50–60 °C, with static water conditions and 4 h per cycle. Evaluation of the mass loss (associated with NaCl) was performed every 4 h, once the samples were dried for 2 h in an oven at 110 °C. Finally, samples were sintered in a ceramic furnace tube (Carbolyte[®] STF 15/75/450) at 1250° C for 2 h under high vacuum ($\sim 5 \times 10^{-5}$ mbar). Additional details of the equipment, protocols, reproducibility, and definition of employed parameters are described in a previous work by the authors [16].

Characterization

Total and interconnected porosity of three specimens were calculated using the Archimedes method by immersion in distilled water according to ASTM C373-14 (2014) [21]. Longitudinal cross section of all the designs were obtained. Sectioned samples were suitably prepared by a sequence of conventional steps: resin mounting and grinding, followed by a mechano-chemical polishing with magnesium oxide and hydrogen peroxide.

Image analysis (IA) allowed the measurement of the most important pore parameters: total porosity of each layer and interfaces, form factor (F_f), average distance between pores (l), and equivalent pore diameter (D_{eq}). IA of two specimens was performed in each graded zone using an analysis protocol of a total ten images (5×) and four images (5×) at the interfaces.

Uniaxial compression tests of three specimens were performed in an electromechanical machine (Instron 5505) following ASTM E9-89a (2000) [20]. In all cases, a deformation rate of 0.005 mm/mm min was applied, until deformation values of 50 % were reached. Young's modulus and yield strength were determined from stress–strain curves (taking in account the effect of the stiffness of the testing machine). In addition, dynamic Young's modulus (E_d) measurements by ultrasonic technique were performed with a Krautkramer USM 35 instrument (GE Measurement & Control Solutions, Minden, NV), which was used to determinate both the longitudinal and transverse propagation velocities of acoustic waves. In order to evaluate longitudinal waves, a Panametric S-NDT probe of 4 MHz was used and a Panametric S-V153 probe of 1 MHz/.5 was employed to measure transverse waves.

Additional details of the equipment, protocols, and definition of employed parameters are described in previous works by the authors [15–17].

Results

Space-holder dissolution

Figure 2 shows the kinetics of NaCl elimination, as well as the influence of both compacting pressure and graded design. Several iterations with the initial conditions of the elimination of space holder on the green compacts were carried out. Parameters of the elimination process, under specific criteria such as reproducibility, elimination effectiveness, and sample integrity, were validated: DI water at 50–60 °C, static water conditions and 4 h per cycle, and a total of six cycles. In general, two sets of sample designs can be observed: low and high global NaCl content, independent of the compaction pressures (Fig. 2a, b).

No change in the kinetics of the process was seen for the pressure range evaluated, while some change in the influence of space-holder content was observed: a greater proportion implies increased connectivity between NaCl particles, which also means an easier dissolution. The results indicate a suitable reliability of the protocol, showing data consistency, irrespective of compaction pressure decreases or space holder increases.

Porosity characterization after sintering

Total and interconnected porosity values after sintering are presented in Fig. 3 and Table 1, for the same sets of samples depicted in Fig. 1. All sample designs have a total porosity (and of course, interconnected porosity) lower than the respective estimated global NaCl content designs.

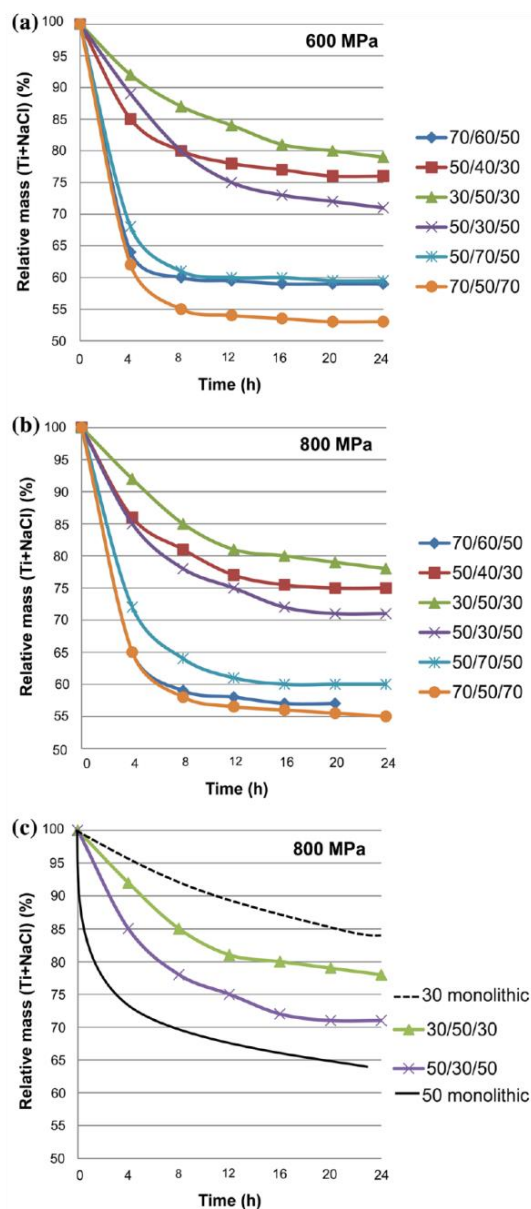


Fig. 2 Kinetics of NaCl elimination of the different graded designs at: **a** 600 MPa; **b** 800 MPa; and **c** Comparison of two specific graded designs versus those corresponding to monolithic samples at 800 MPa

As expected, samples with high salt content exhibited high values of both total and interconnected porosities.

Note that interconnected porosity falls around the same values for all the samples: low salt content with values around 25 and 20 %, and high salt content with values

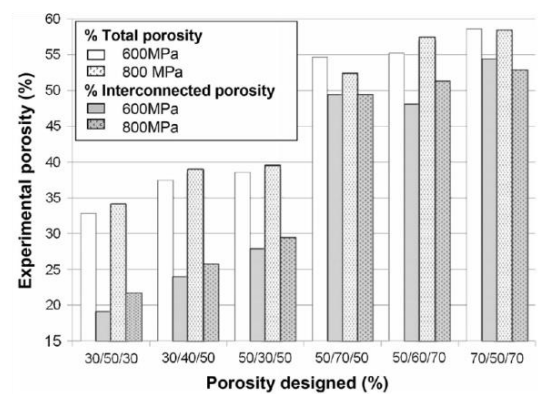


Fig. 3 Total and interconnected porosities of the sample designs after sintering

Table 1 Porosity of the graded design samples

Design	Pressure (MPa)	Porosity (%)		
		Archimedes		
		Estimated	Experimental	
		Total	Total	Interc.
30/50/30	600	36.7 ± 1.5	32.8 ± 1.4	19.2 ± 1.3
	800		34.1 ± 1.5	21.6 ± 1.4
30/40/50	600	40.0 ± 1.7	37.5 ± 1.5	24.0 ± 1.3
	800		38.9 ± 1.4	25.8 ± 1.3
50/30/50	600	43.3 ± 1.9	38.6 ± 1.5	27.9 ± 1.4
	800		39.5 ± 1.6	29.5 ± 1.5
50/70/50	600	56.7 ± 2.0	54.7 ± 1.7	49.4 ± 1.6
	800		52.3 ± 1.6	49.4 ± 1.6
50/60/70	600	60.0 ± 2.3	55.2 ± 1.7	48.0 ± 1.8
	800		57.4 ± 1.9	51.2 ± 1.8
70/50/70	600	63.3 ± 2.5	58.6 ± 2.0	54.2 ± 1.9
	800		58.3 ± 1.9	52.7 ± 1.8

around 55 and 45 %. Furthermore, the similarity between percentages of the two kinds of porosities (total and interconnected) can also be appreciated.

Different collages of photomicrographs from optical microscopy are presented in Fig. 4, which show the porosity on longitudinal cross-sections of different sample designs. It is noticed that the best cross-sectional aspect of porosity distribution was obtained for the low global NaCl content. Qualitatively, these latter samples also exhibited more rounded pores, as well as better-joined interfaces between layers.

Despite both integrity and pore distribution appearing deficient for samples with the high NaCl content, it is also

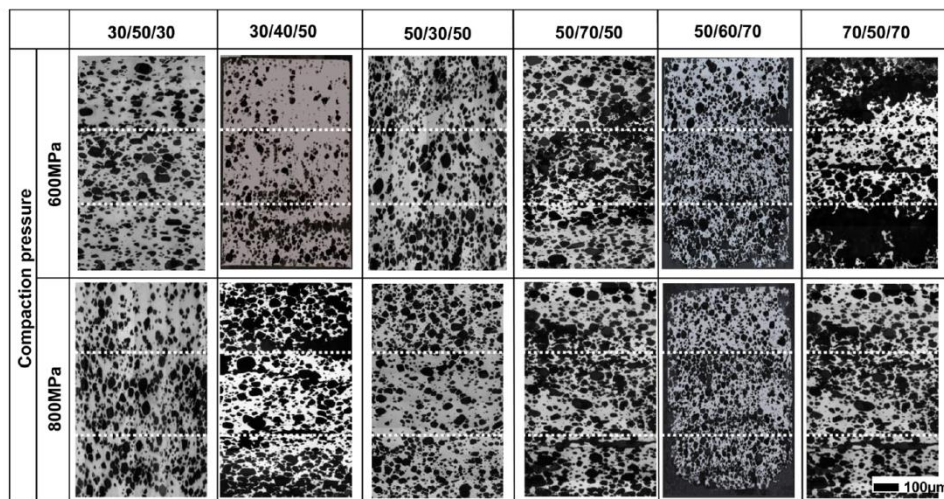


Fig. 4 Collages of optical photomicrographs showing longitudinal cross section porosities of different sample designs

clear that porosity characteristics of those samples were slightly improved by increasing compaction pressure (e.g., Fig. 4, 70/50/70, 600 vs. 800 MPa); this was especially evident regarding better joining at interfaces. Conversely, samples with low NaCl content did not show any sensitivity to increasing compaction pressure (e.g., Fig. 4, 30/50/30, 600 vs. 800 MPa). A detailed analysis of the optical photomicrographs depicted in Fig. 4 allows the measurement of the most important quantitative porosity parameters of the samples corresponding to layers and interfaces; for comparison, the two more distant samples, regarding cortical bone replacement, were chosen (see also Fig. 5): 30/50/30 for low global NaCl content and 70/50/70 for high global NaCl content, both at 600 and 800 MPa.

The total porosity values, corresponding to layers and interfaces, presented in Fig. 5a are close to those of the design and are coherent with initial NaCl content. It represents an image of the porosity of graded porosity design. Furthermore, this image is more representative for high NaCl content (65 vol%), while for high pressure (800 MPa), porosity is close to the design values. It is also interesting to note that the total porosity at the interfaces is intermediate to that corresponding to the layers.

Pore form factor (F_f) and average distance between pores (λ) are presented in Fig. 5b, c, respectively. The design with low global space-holder content (35 vol%) has higher values of F_f and λ for layers (and interfaces) than those corresponding to the high global space-holder content design (65 vol%). Furthermore, for global low NaCl content, the highest values of F_f and λ were observed for layers (and interfaces) for low compaction pressure

(600 MPa). However, for global high NaCl content, the highest values of λ were observed for high compaction pressure (800 MPa).

Finally, Fig. 5d shows an interesting behavior of equivalent pore diameter (D_{eq}) for designed samples, which presents a general tendency to increasing values for increasing NaCl global content and for the layers (and interfaces).

Mechanical evaluation by conventional compression testing and ultrasound technique

Figure 6 shows compression testing curves for all graded design samples at 800 MPa and those corresponding to monolithic samples. Initial overview of these curves allows the general mechanical response of longitudinal-graded samples to be easily observed: (i) there is a general tendency of porous samples with low NaCl content to have a better elastic–plastic response; the best one is 30/50/30 and the worst is 50/60/70; (ii) taking σ_y into account for cortical bone (180 MPa), only the 30/50/30 and 30/40/50 designs are above this reference; (iii) the stress–strain curves of graded designs are always between the corresponding stress–strain curves of their monolithic intervals, e.g., 30/50/30 design with a global estimated porosity of 36.7 % is between monolithic stress and strain curves for 30 and 40 % NaCl content.

Table 2 shows a summary of the mechanical properties. In relation to ultrasound technique and compression testing results, the estimated values of Young's modulus and σ_y were obtained by averaging those corresponding to the

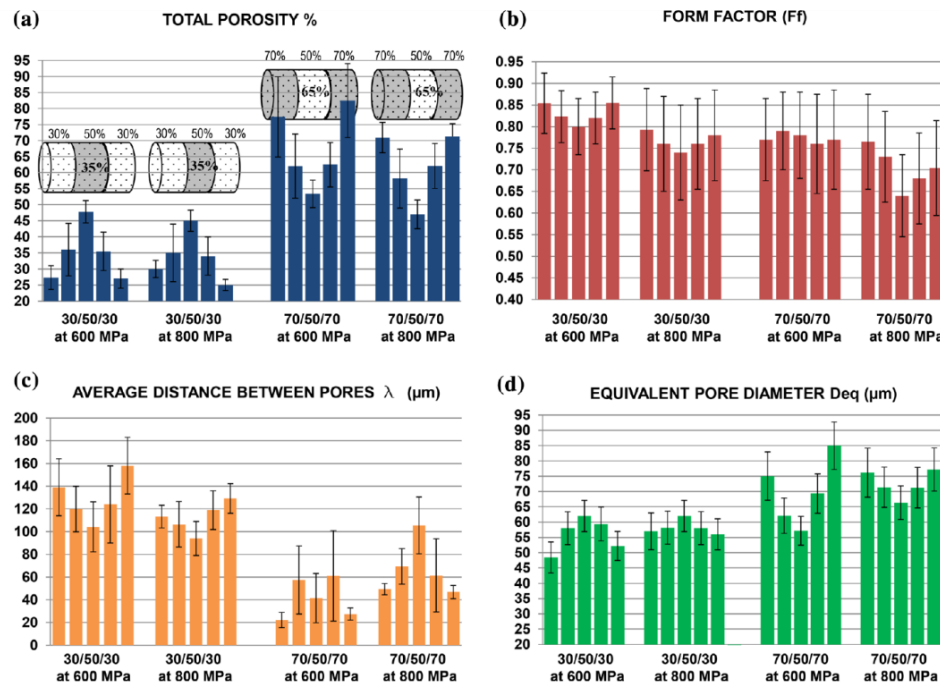


Fig. 5 Porosity parameters of samples 30/50/30 and 70/50/70, both at 600 and 800 MPa, measured within the layers and at the interfaces: **a** total porosity (%), **b** form factor (F_f), **c** average distance between pores (λ) and **d** equivalent pore diameter (D_{eq})

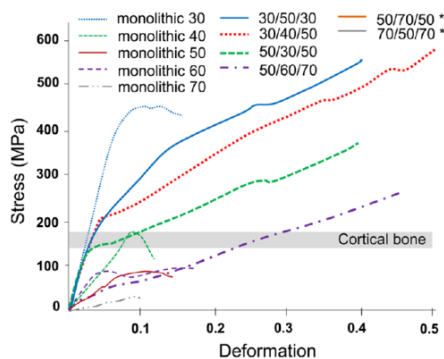


Fig. 6 Compression testing curves of monolithic and new longitudinal graded designs. σ_y for cortical bone is included as a reference value. * this curve could not be obtained

monolithic samples [16], respectively. Experimental values are also presented. All results are influenced by the graded design. The higher the values of E_d (Est. and Exp.) and σ_y (Est.) the lower the NaCl content. In general, E_d experimental values are below E_d estimated values, excepting for the two highest NaCl content designs (50/60/70 and 70/50/

70). Yield strength, σ_y (Exp.), values are always below σ_y (Est.) values. Values of Young's modulus by compression testing (E_c) are always lower than the corresponding E_d (Exp.) and they do not appear to have any relationship with NaCl content designs.

Another effect to consider is the compaction pressure. In relation to ultrasound technique, in general, values of E_d (Est. and Exp.) for high pressure (800 MPa) are below those for low pressure (600 MPa). In relation to compression testing, (i) E_c values do not seem to have any relationship; (ii) σ_y (Est. and Exp.) is mostly higher for 800 MPa than 600 MPa; (iii) it can be observed that it was difficult to obtain these results in the case of high global NaCl content (*), which corresponds to a poor structural integrity.

Figure 7 shows a diagram for the comparison of the Young's modulus versus total porosity, which includes results of this work and previous results of the authors: (i) conventional PM with homogeneous porosity [15] and graded porosity [18]; (ii) space-holder technique with homogeneous porosity [16] and graded porosity (current work).

In general, Young's modulus of non-symmetric graded designs is close to the cortical bone reference: low (30/40/

Table 2 Mechanical behavior of the samples

Design	Pressure (MPa)	Mechanical behavior					
		Ultrasound technique, E_d (GPa)		Compression test			
		Est.	Exp.	E_c (GPa)	σ_y (MPa)		
					Est.	Exp.	
30/50/30	600	37.4 ± 2.2	27.3 ± 2.0	4.8 ± 1.2	315 ± 8	206 ± 11	
	800	33.8 ± 2.0	26.7 ± 1.8	5.6 ± 1.1	323 ± 11	171 ± 13	
30/40/50	600	32.3 ± 2.2	25.1 ± 2.0	7.9 ± 1.2	233 ± 10	182 ± 12	
	800	30.2 ± 2.1	24.0 ± 1.9	7.6 ± 1.1	236 ± 9	193 ± 10	
50/30/50	600	29.1 ± 2.2	24.6 ± 2.2	8.1 ± 1.3	199 ± 13	118 ± 18	
	800	26.8 ± 2.2	23.3 ± 2.1	5.3 ± 1.2	202 ± 12	136 ± 15	
50/70/50	600	17.1 ± 2.4	16.2 ± 2.3	–	182 ± 15	–	
	800	18.0 ± 2.3	16.2 ± 2.2	–	190 ± 14	–	
50/60/70	600	16.0 ± 2.5	18.6 ± 2.3	6.5 ± 1.5	88 ± 16	45 ± 21	
	800	15.5 ± 2.5	17.0 ± 2.2	11.8 ± 1.4	79 ± 14	38 ± 20	
70/50/70	600	11.4 ± 2.8	14.2 ± 2.5	–	70 ± 17	–	
	800	9.7 ± 2.8	12.9 ± 2.5	–	71 ± 12	–	

E_d (Est.) = indirect calculations of Young's modulus by averaging those corresponding to monolithic layers; σ_y (Est.) = indirect calculations of σ_y by averaging those corresponding to monolithic layers; E_c = Young's modulus by compression testing; σ_y = 650 MPa and E_c = 110 GPa (bulk Titanium); (–) unable to measure

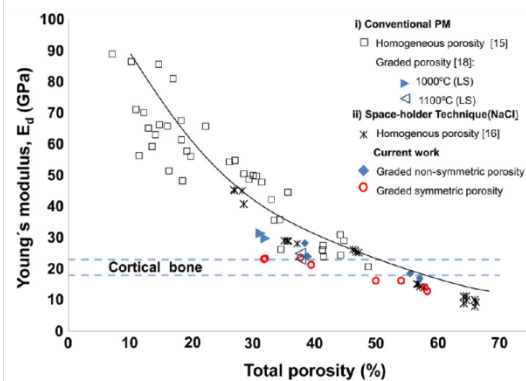


Fig. 7 Spectrum of possibilities for cortical bone replacement that can be achieved with all the work developed by the authors: (i) conventional PM with homogeneous porosity and graded porosity; (ii) space-holder technique with homogeneous porosity and graded porosity (current work)

50) and high (50/60/70) global NaCl content designs for both compaction pressures show E_d values a little above and below the cortical bone reference, respectively. Young's modulus of graded symmetric designs for both compaction pressures is around the cortical bone reference: low global NaCl content designs (30/50/30 and 50/30/50) show E_d values similar to the cortical bone reference; high NaCl content designs (50/70/50 and 70/50/70) show the lowest E_d values.

Discussion

Space-holder dissolution

Note that two sets of curves depicted in Fig. 2a, b, for six different graded designs, exhibit some important features: (i) the higher the proportion of NaCl, the faster the dissolution of this salt; this is a direct consequence of the high interconnected porosity associated with increased space-holder content; (ii) accordingly, the existence of two sets of curves can be appreciated: one set for the faster NaCl dissolutions of samples with the high salt content (mean relative mass of 57 % for 50/70/50, 70/60/50, 70/50/50 designs), and the other set for the slow dissolution rates of samples with the low salt content (mean relative mass of 75 % for 30/50/30, 50/40/30, 50/30/50 designs). In general, the experimental mean relative mass of all designs after the dissolution process reaches the mean value of, or slightly less than, the corresponding theoretical relative mass (–0.8 %). Furthermore, the higher the initial salt content, the lower the experimental relative mass; (iii) detailed evaluation of porosity parameters will help elucidate these particular dissolution behaviors; this aspect is discussed later in this communication; iv) a confirmation of the direct relationship between NaCl initial content and dissolution rate is seen in Fig. 2c; note that curves for 30 and 50 vol% of NaCl (82.9 and 67.5 wt% of Ti, respectively) for porosity of monolithic samples appear above and below the graded porosity curves 30/50/30 (77.8 wt% of Ti) and

50/30/50 (72.6 wt% of Ti) designs, respectively. Again, the lower the NaCl initial concentration, the lower the dissolution rate, which is associated with a low interconnected porosity; note that porosities of monolithic samples exhibit the same general trend as those with graded porosity.

Porosity characterization after sintering

In principle, total and interconnected porosity depend on space-holder content and compaction pressure (Fig. 3). The more space-holder content, the higher both total and interconnected porosity, and furthermore, the difference between the total and interconnected porosity is higher for the low salt content designs, as is expected. It also explains the increasing rate of the salt elimination observed in Fig. 2 for high salt content designs. On the other hand, compaction pressure does not significantly influence either porosity, which can be explained by the increase in compaction pressure being mostly consumed in the plastic deformation of the Ti matrix. The similarity of porosity values for the two tested compaction pressures may also indicate that those values are too low and, therefore, they are below any compaction pressure threshold for inducing any strong enhancement of interconnected porosity, due to a coalescence of space-holder particles. Finally, this apparent insensitivity to compaction pressure in the dissolution curves is consistent with the same insensitivity observed in both total and interconnected porosities.

On the other hand, qualitatively, in Fig. 4 high interconnected porosity for high global NaCl content is also observable, and obviously, the high interconnected porosity implies a poor structural integrity of the samples, which is evident from some collapsing events that were observed (e.g.: Fig. 4, 70/50/70, 600 MPa). However, poor structural integrity of these samples is discussed later in the section on mechanical behavior.

Regarding the results of the porosity presented in Fig. 5a, two phenomena must be kept in mind: (i) a high NaCl content limits the mass transportation mechanisms during sintering, and, therefore, the porosity decrease is low, and because of this, the porosity is close to the design values; (ii) increasing compaction pressure, as expected, provides a porosity decrease, which is added to the previous phenomenon. Moreover, the role of the interface between layers in the transition of porosity is evident, and mitigates the strong differences between contacting layers and makes the sample design seem satisfactory.

The increase of both F_f and λ with the decrease of both space-holder content and compaction pressure (Fig. 5b, c) can be explained by a high availability of NaCl particles to agglomerate and coalesce when they are at a high percentage. This effect is also reflected in easier salt dissolution for high global NaCl content (see Fig. 2). Additionally, more

irregular pore geometry is due to the typical irregularity of NaCl particles used as space holder. However, the tendency of λ for global high NaCl content is the opposite, because the coalescence effect provides a high average distance between pores, i.e., there are large pores (see Fig. 5d) and more distance between them (Fig. 5c). Finally, decreasing both F_f and λ will have a logical consequence on the decreasing of the mechanical strength, as will be discussed.

Regarding equivalent pore diameter (D_{eq}) (see Fig. 5d), some relationships can be established: (i) D_{eq} high values correspond to large coalescence effects. Additionally, a reduction of both F_f and λ is obtained as was previously described; (ii) the coalescence effect, which was discussed above for both F_f and λ , now has the opposite effect on the D_{eq} , increasing their values when both NaCl content and pressure increase; (iii) a detailed analysis of the pore size distribution determines that 18.7 % (600 MPa) and 12.45 % (800 MPa) of the total pores are larger than 100 μm for the lowest global NaCl content. This percentage will be increased for high global NaCl content. It is also significant to highlight the accomplishment of one important requirement regarding bone replacement: the percentage of pores larger than 100 μm must be significant enough to ensure bone ingrowth within the Ti implant, which is in good agreement with that reported by Traini et al. [22]. Finally, high values of equivalent pore diameter must correspond to low mechanical strength values. This will be discussed later.

The discussion of the results on porosity characterization after sintering suggests that a better mechanical scenario will be found by working with low global NaCl content, which makes available low total porosity, both high F_f and λ , and low D_{eq} . Obviously, all these parameters must be balanced with suitable global and graded stiffness (discussed later), as well as with the biological behavior of these samples.

Mechanical evaluation by conventional compression testing and ultrasound technique

Interestingly, the worst responses to compression testing observed in Fig. 6 are for high global NaCl content, which are consistent with those two sets of regimes observed in both dissolution rates (Fig. 2) and total porosity curves (Fig. 3); with that in mind, samples with high global porosity, 50 % or more, are not technically admissible due to their poor mechanical response under compression stress. Therefore, as expected, the best responses were for low global NaCl content designs, especially 30/50/30 and 30/40/50 at 800 MPa, which have yield strengths above that of cortical bone.

Likewise, as depicted in Table 2, low NaCl content designs have a better mechanical response (high values of

E_d and σ_y). Larger estimated values of both E_d and σ_y than the experimental values are attributed to a detrimental role of imperfectly joined interfaces. Some previous works published by the authors [16] reported that Young's modulus by compression testing curves were clearly lower than dynamic values obtained by ultrasound. These differences could be explained by the normal uncertainties of the compression test measurement and by the known high reliability of the ultrasound technique [15]. This singularity has been reproduced in this work. Decreasing of σ_y is not only because of increasing porosity; as was previously discussed (Fig. 5), decreasing values of F_f and λ , and an increasing tendency of D_{eq} have a truly important role in this diminishing behavior of σ_y . This is a clear indicator of the consistency between structural parameters of sample designs and their mechanical properties. On the other hand, taking in account that σ_y is mostly higher for 800 MPa than 600 MPa, graded designs obtained by 800 MPa compression pressure have been chosen because they have a better mechanical response. Similarly, high global NaCl content designs were rejected due to the poor structural integrity in the compression testing, which is in accordance with the discussion about Fig. 4.

In Fig. 7, a wide spectrum of Young's modulus values can be observed, part of which has been covered in previous work by the authors. The existence of a reduced group of results close to the Young's modulus of cortical bone is interesting. Moreover, the results of the current work are also around this reference and in the same tendency line.

Summarizing, from the mechanical testing results shown here, attention can be drawn to the following most important features: (i) regarding the Young's modulus of the cortical bone, one of the low global NaCl designs comes the closest to the sought value (50/30/50 with 23.3 GPa, against 20 GPa); however, recalling the desired balance between low stiffness and sufficiently high mechanical strength, it is evident that the earlier design presents a deficient yield strength (see Table 2, $\sigma_y = 136$ MPa); (ii) therefore, in order to achieve that balance it is advisable to work with the 30/40/50 design; the best balance is given by applying 800 MPa ($E = 24.0$ GPa and $\sigma_y = 193$ MPa).

Finally, the global analysis of the results obtained in this work has allowed us to identify the best mechanical scenario of porous samples with longitudinal graded porosity: this can be achieved with both low global NaCl content and non-symmetric design, and high compaction pressure. These desired conditions are stated in terms of mechanical strength, suitably reduced Young's modulus, and a consistent porosity graded behavior. In addition to that balance, biofunctional performance will be rather suitable in terms of the expected good osteointegration associated with mean pore size, which will ensure bone ingrowth.

Also, in the sense of potential applications, this work becomes a new important insight to improve the spectrum of possibilities for cortical bone replacement, in addition to the other PM options already reported by the authors.

Acknowledgements This work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología, MICINN (Spain) through the Project Ref. MAT2010-20855 and the Junta de Andalucía-FEDER (Spain) through the Project Ref. P12-TEP-1401. Furthermore, the authors wish to thank the students M. Sevilla and J.A. Ramos as well as the laboratory technicians J. Pinto and M. Sánchez for their assistance in microstructure characterization and mechanical testing.

References

1. Currey J (1998) In: Black JH, Garth (eds) Handbook of Biomaterials Properties. Springer, London
2. Gibson LJ, Ashby MF (1997) Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd edn. University Press, Cambridge
3. Yuhua L, Chao Y, Haidong Z, Shengguan Q, Xiaoqiang L, Yuanyuan L (2014) New developments of Ti-based alloys for biomedical applications (review). *Materials* 7:1709–1800
4. Oh IH, Nomura N, Hanada S (2002) Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Mater Trans* 43:443–446
5. Liang-jian CHEN, Ting LI, Yi-min LI, Hao HE, You-hua HU (2009) Porous titanium implants fabricated by metal injection molding. *Trans Nonferrous Met Soc China* 19:1174–1179
6. Li JC, Dunand DC (2011) Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. *Acta Mater* 59:146–158
7. Ibrahim A, Zhang F, Otterstein E, Burkel E (2011) Processing of porous Ti and Ti5Mn foams by spark plasma sintering. *Mater Des* 32:146–153
8. Xiong JY, Li YC, Wang XJ, Hodgson PD, Wen CE (2008) Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering. *J Mech Behav Biomed Mater* 1:269–273
9. Esen Z, Bor S (2011) Characterization of Ti–6Al–4 V alloy foams synthesized by space holder technique. *Mater Sci Eng A* 528:3200–3209
10. Zhao X, Sun H, Lan L, Huang J, Zhang H, Wang Y (2009) Pore structures of high-porosity NiTi alloys made from elemental powders with NaCl temporary space-holders. *Mater Lett* 63:2402–2404
11. Niu W, Bai C, Qiu G, Wang Q (2009) Processing and properties of porous titanium using space holder technique. *Mater Sci Eng A* 506:148–151
12. Miao X, Sun D (2010) Graded/gradient porous biomaterials. *Materials* 3:26–47
13. Kato K, Ochiai S, Yamamoto A, Daigo Y, Honma K, Matano S, Omor K (2013) Novel multilayer Ti foam with cortical bone strength and cytocompatibility. *Acta Biomater* 9:5802–5809
14. Banhart J (2001) Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Prog Mater Sci* 46:559–632
15. Torres Y, Pavón JJ, Nieto I, Rodríguez JA (2011) Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications. *Metall Mater Trans B* 42B:891–900
16. Torres Y, Pavón JJ, Rodríguez JA (2012) Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. *J Mater Process Technol* 212:1061–1069
17. Torres Y, Rodríguez JA, Arias S, Echeverry M, Robledo S, Amigo V, Pavón JJ (2012) Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder

- technique. *J Mater Sci* 47(18):6565–6576. doi:[10.1007/s10853-012-6586-9](https://doi.org/10.1007/s10853-012-6586-9)
18. Torres Y, Trueba P, Pavón JJ, Montealegre I, Rodríguez JA (2014) Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: an alternative to stress-shielding solutions. *Mater Des* 63:316–324
 19. ASTM F67-13 (2013) Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)
 20. ASTM E9-89a (2000) Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature
 21. ASTM C373-14 (2014) Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, ceramic tiles, and glass tiles
 22. Traini T, Mangano C, Sammons RL, Mangano F, Macchi A, Piattelli A (2008) Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants. *Dent Mater* 24:1525–1533

***Titanium for Biomedical Application with Radial Graded Porosity:
Development of a Novel Compaction Device.***

***Y. Torres, P. Trueba, J.J. Pavón, J.A. Rodríguez-Ortiz. IEEE, 345 E 47TH
ST, NEW YORK, NY 10017 USA, PAHCE-2013. VIII Pan-American Health
Care Exchanges Conference (WOS: 000328694600135) 349 EA (2013).***



Titanium for Biomedical Application with Radial Graded Porosity: Development of a Novel Compaction Device

Y. Torres^{1*}, P. Trueba¹, J.J. Pavón^{2,3}, J.A. Rodríguez¹

¹Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Seville, Seville, Spain

²Biomaterials and Biomechanics Group, Bioengineering Program, University of Antioquia, Medellín, Colombia

³School of Nuclear Engineering, Purdue University, IN, USA

Email: jpavonpa@purdue.edu; jjpavon@udea.edu.co; Ph. (765) 494-5739

Bone tissue damages due to traumas and degenerative diseases are potentially treatable by tissue engineering practice with metallic scaffolds. Surface and bulk properties of titanium are critical for implants success because they can be suitably tailored to mimic bone tissue, as can be done by producing porous materials by techniques like powder metallurgy (PM). Stress shielding problem is the most important biomechanical problem of titanium (Ti) implants for bone replacement. As consequence, there is always a risk of bone resorption and subsequent implant loosening and/or bone fracture. Development of porous Ti implants has been widely explored as a plausible alternative to address this issue during last decade [1].

Keywords — Titanium Implants, Stress-Shielding, Bone Resorption, Gradient Materials, Compaction Techniques.

Los daños del tejido óseo consecuencia de traumas y enfermedades degenerativas son potencialmente tratables mediante las prácticas de ingeniería de tejidos con scaffolds metálicos. Las propiedades volumétricas y superficiales del titanio (Ti) son críticas para el éxito de los implantes ya que dichos implantes pueden ser adecuadamente graduados para imitar el tejido óseo, como puede lograrse a través de la producción de materiales porosos mediante técnicas como la pulvimetalurgia (PM). El apantallamiento de tensiones es el problema biomecánico más importante que presentan los implantes de Ti para el reemplazo del hueso. Como consecuencia, existe siempre un riesgo de reabsorción ósea y consecuente alojamiento del implante y/o fractura del hueso. El desarrollo implantes de Ti poroso ha sido ampliamente explorado en la última década, como una alternativa válida para resolver este inconveniente [1].

Keywords — Implantes de Titanio, Apantallamiento de Tensiones, Reabsorción Ósea, Materiales Gradiente, Técnicas de Compactación.

Researching reported here belongs to a framework in which is pretended to develop new Ti implants for reduction of stress shielding, high osteointegration and enough mechanical strength [2]. In this work we are presenting manufacturing and characterization of a completely novel powder metallurgy (PM) technique for obtaining porous Ti implants: porous cylinders with a radial gradient of increasing porosity (core with 20% and outer layers with 40% and 60%). For that purpose, we developed and designed a system of sequenced compacting steps combined with using space-holder technique [3]. Two kinds of substances were evaluated as space-holders, sodium chloride (NaCl) and ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3), both of them with a mean particle size between 100-200 μm . PM conditions used were: compacting pressure of 800 MPa, sintering time and temperature were 2h and 1250°C, respectively. In this work we also observed cross-sectional aspect of porous Ti samples after several process optimization; this latter was achieved in terms of matching the desired porosity gradient, space-holder elimination, interfaces quality and presence of cracks, as well as depending on the mechanical response of the samples under compression testing.

REFERENCES

- [1] Y. Torres, J.J. Pavón, I. Nieto, and J.A. Rodríguez, "Conventional Powder Metallurgy Process and Characterization of Porous Titanium for Biomedical Applications", *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 42, no. 4, pp. 891–900, 2011.
- [2] Y. Torres, J.J. Pavón and J.A. Rodríguez, "Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder", *J Mater Process Technol*, vol. 212, no. 5, pp:1061-1069, 2012.
- [3] Y. Torres, J. A. Rodríguez, S. Arias, M. Echeverry, S. Robledo, V. Amigo, J. J. Pavón. "Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique", vol. 47, pp. 6565–6576, 2012.

Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants.

Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, E. Chicardi, P. Kamm, F. García-Moreno, J.A. Rodríguez-Ortiz. Materials & Design, 110 (2016), 179-187.



Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants



Y. Torres^a, P. Trueba^a, J.J. Pavón^b, E. Chicardi^{c,*}, P. Kamm^d, F. García-Moreno^d, J.A. Rodríguez-Ortiz^a

^a Department of Engineering and Materials Science and Transportation, University of Seville, Av. Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Seville, Spain

^b Group of Advanced Biomaterials and Regenerative Medicine, BAMR, Bioengineering Program, Universidad de Antioquia, Calle 67 No. 53-108, Medellín, Colombia

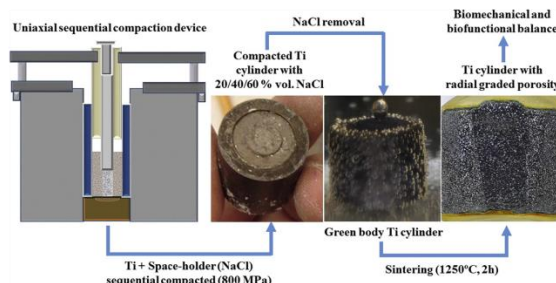
^c Univ. Tecn. Federico Santa María, Dept. Ing. Met. & Mat., Av. España 1680, Valparaíso, Chile

^d Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109, Berlin, Germany

HIGHLIGHTS

- A compaction device was developed to obtain radial graded porosity Ti cylinders, suitable for biomedical applications.
- The powder metallurgy space-holder technique was applied for that purpose, guaranteeing the structural integrity of the Ti cylinders.
- The microstructure obtained is a new bio-inspired/biomimetic approach to solve the bone resorption due to the stress-shielding phenomenon.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2016

Received in revised form 27 July 2016

Accepted 28 July 2016

Available online 30 July 2016

Keywords:

Biomaterials

Functionally graded materials (FGM)

Microtomography

Porous material

Space-holder technique

Stress shielding

ABSTRACT

Titanium cylinders with radial graded porosity, which are potentially suitable for biomedical applications (replacement of cortical and trabecular bones involved in different joint and dental restorations), have been developed by a novel uniaxial and sequential compaction device, based on powder metallurgy techniques. The macrostructural, microstructural and mechanical properties of the cylinders were characterized. The microstructure obtained is a new bio-inspired/bio-mimetic approach to solving one of the most important drawbacks of titanium implants, i.e., bone resorption due to the stress-shielding phenomenon. In addition, the developed device has proved to have unique advantages in customizing the structural integrity in conventional powder metallurgy manufacturing in a simple, economic and reproducible manner.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Musculoskeletal diseases are currently recognized as an important health problem in society, as reported by the World Health Organization

(WHO) [1]. Within this context, there is a remarkable growth in demand for bone implants and prostheses, due to increased life expectancy, traumatic accidents, aesthetic dental factors, etc. [2]. Additionally, a high percentage of current bone implants fail during the first 10 years, and 20% of new implants are used to replace those that have failed [3]. Accordingly, it is desirable to develop new technologies that improve overall performance of implants and prostheses.

* Corresponding author.

E-mail address: ernesto.chicardi@usm.cl (E. Chicardi).

The suitability of materials for bone tissue replacement is imposed by two main parameters: biocompatibility and corrosion resistance in the presence of biological fluids [4–6]. Based on these criteria, titanium (Ti) and its alloys are widely applied in biomedical fields such as bone implantation [7,8]. Both kinds of materials exhibit a suitable in vivo performance acting as bone replacements [9–11], with reasonably good osseointegration [12,13]. However, they also present an important drawback associated with the significant difference between their Young's modulus, E (100–110 GPa for commercially pure Ti and ~114 GPa for Ti6Al4V) and the corresponding value of the bone to be replaced (20.7–18.6 GPa for cortical bone and 14.8–10.4 GPa for trabecular bone [14]). This difference implies an inefficient load transfer between bone and implant, which is known as the stress shielding phenomenon [15]. This elasticity mismatch causes an increase in induced bone resorption, which diminishes the density of adjacent bone and, consequently, generates a higher risk of fracture with the undesirable associated aseptic loosening of bone implants.

Important research and technological efforts have been dedicated to solving stress shielding problems during the last decade. Specifically, some previous works have been focused on developing polymer matrix composites, fully densified metal materials (stainless steel 316 L, Cr–Co, Mn and β -Ti metastable alloys), porous metal materials (<70 vol.% of porosity) and foams (>70 vol.% of porosity), among others [16–22]. These last two types of materials, with a custom-made porosity, allow the Young's modulus of the implants to be modulated by the control of pore size, morphology, distribution and amount of porosity. In this context, some techniques are usually employed to produce porous biomaterials. Their study and evaluation have been undertaken by many authors, with the works of Banhart, Betts, Singh, and Bansiddhi [23–26] being highlighted. Among those works, sintering methods, such as conventional powder metallurgy [27–29] and pressure-assisted sintering (spark plasma sintering, hot pressing, hot isostatic pressing), by using blowing agents or space-holder technique [24,30,31], are widely used. The latter is based on the co-pressing of a metal powder with another powder, called “space-holder” (carbamides, ammonium bicarbonate, sodium chloride, potassium carbonate, polymethylmethacrylate, etc.), which is easily removable, either by leaching or evaporation. Similarly, the pressure infiltration of a bed of leachable particles by a liquid metal, followed by leaching to leave a metal-sponge skeleton, is also used [32].

The reduction of the stress shielding phenomena and the mimicry of a highly hierarchical bone structure are factors closely related in the sense of developing advanced implants. These two factors must be considered to ensure a balance between biofunctional and biomechanical properties. However, achieving that goal remains a challenge today, and designing and developing functionally graded materials (FGM) with an *on-demand* porosity, has emerged as a promising alternative [33]. In the context of this new approach, only a few works can be found in the literature [34,35]. However, their attempts have several limitations in terms of the graded porosity design (amount, pore size and distribution), influence of processing parameters, and evaluations of in-service performance (Young's modulus, mechanical strength and bone ingrowth).

The aim of this work is to develop and characterize samples of commercially pure titanium (c.p. Ti) with a functionally radial graded porosity (as occurs in the bone tissues), according to bio-inspired and bio-mimetic approaches, for potential bone implant applications. The samples were designed with a radial graded porosity of 20, 40 and 60 vol.% in three layers, i.e., the core, the inner shell and the outer shell, respectively, using space-holder technique and a novel compaction device developed by the authors.

2. Experimental

2.1. Materials and graded porosity design

Commercially pure titanium grade 4 (c.p. Ti. Grade IV, according to ASTM F67–13, SE-JONG Materials Co. Ltd., Korea) and sodium chloride

(NaCl, Panreac Química, S.A.U., Spain, purity >99.5%) were used as the starting powders. The Ti powder exhibited an irregular morphology and particle sizes of 9.7, 23.3 and 48.4 μm , corresponding to the P_{10} , P_{50} and P_{90} percentiles. The NaCl powders, employed as space-holder, were ground for 30 min in a Turbula® T2C Shaker-Mixer with tempered Cr-Steel balls (67 HRC) of 4.65 mm diameter, and a powder-to-ball mass ratio (PBR) equal to 1/2. Afterwards, they were sieved to obtain NaCl particles of between 100 μm and 200 μm , which showed regular cubic morphology and an average particle size of $154 \pm 30 \mu\text{m}$. NaCl particles were used as space-holder due to their low cost, easy dissolution, and non-residual toxicity. Both materials were selected according to some specific criteria: firstly, the low particle size of Ti powder was selected to improve the sintering due to a greater contact between particles; secondly, the distribution and average size of NaCl space-holder particles, between 100 and 200 μm , should contribute to achieving an important interconnected porosity and open cell surface, ensuring bone ingrowth into the implant [36]. Also, the average NaCl particle size was chosen to increase the reliability of the implants, by avoiding the high porosity associated with large particle size, which would be detrimental for mechanical strength.

2.2. Preparation of specimens

The mixtures of c.p. Ti and the 20, 40 and 60 vol.% of NaCl were obtained by using the same Turbula® T2C Shaker-Mixer, without any grinding media. In order to ensure optimal homogenization, each mixture was homogenized for 40 min. Subsequently, the mixtures were cold compacted uniaxially by using a U30 (Malicet & Blin M.A.B.) hydraulic press at the optimum pressure of 800 MPa applied at 98.1 N/s for 2 min, according to previous work [37]. The specimens of green Ti cylinders with radial graded porosity (henceforth Ti cylinders), were obtained with a diameter of 20 mm and a height of 18 mm, approximately. The nominal composition characteristics (porosity, percentage of NaCl and Ti and the relative volume) of each zone that formed the Ti cylinders are depicted in Table 1.

The compacting process of the Ti cylinders was carried out in three steps, using a novel compacting device (Fig. 1). This device is composed of the following set of elements: a) an external die and the base of the device; b) a compression system, with three punches and sleeves used for the core, inner and outer shell compaction processes; and, c) an ejection system that consists of another set of punches for each of the core, inner and outer shell zones.

Thus, the process of shaping the Ti cylinders consisted of the following sequential steps (a–c):

- Core compaction: the external die, the lower base and the external and internal sleeves are positioned. The remaining empty internal zone (core) is filled with the corresponding powder mixture (80 vol.% c.p. Ti + 20 vol.% NaCl). Then, the core is compacted using the internal punch. The green body of the core is subsequently removed with an ejection system.
- Inner shell compaction: the external die, the lower base, the external sleeve and the green body of the core, under its corresponding punch, are now positioned; the punch must be centered with the slot made in the lower base. Again, the remaining empty intermediate zone is filled with the corresponding powder mixture (60 vol.%

Table 1
Nominal compositional characteristics of each zone of the Ti cylinder formed with radial graded porosity.

	Core	Inner shell	Outer shell
NaCl (vol.%)	20	40	60
NaCl (wt.%)	12.7	24.3	41.9
Ti (wt.%)	87.3	75.7	58.1
Relative volume (%)	16.1	33.0	50.9

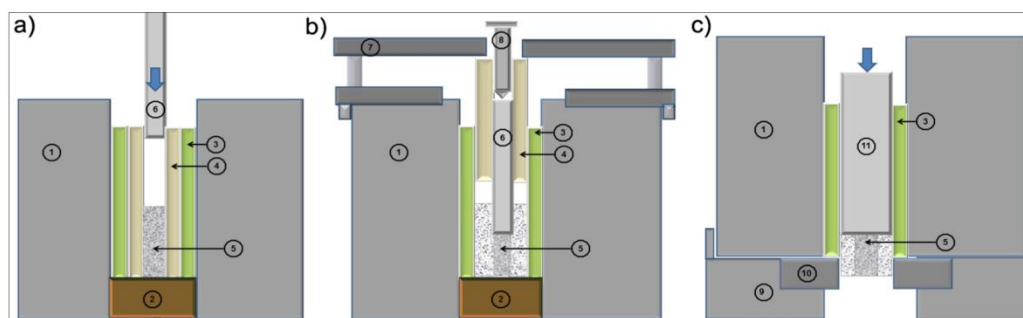


Fig. 1. New sequential compaction device showing, as examples, the arrangement for: a) the core compaction step; b) the inner shell compaction step, and c) the core-inner shell extraction step. Also shown are the parts for both compaction and extraction systems: (1) external die; (2) lower base; (3) intermediate sleeve; (4) internal sleeve; (5) mixture of c.p. Ti and the 20 vol.% NaCl space-holder to form the core; (6) punch for core compaction; (7) centering device; (8) centering punch; (9) extractor base; (10) extractor base supplement; (11) extractor punch.

c.p. Ti + 40 vol.% NaCl). Then, the inner shell is compacted with the intermediate punch. Once compacted, the compression system is replaced by that for extraction, and the new green body formed by the core and the inner shell is extracted.

- c) Outer shell compaction: all external dies, the lower base and the green body piece are positioned in the geometrical center of the lower base, together with their corresponding punches. The remaining empty external shell is filled with the last powder mixture (40 vol.% c.p. Ti + 60 vol.% NaCl). The external punch is then used to compact the outer shell. The extraction process is repeated, as in steps a) and b). Subsequently, the green body-piece formed by a core, an inner shell and an outer shell is obtained.

To lubricate both the die and the sleeve walls, Ethlyne-Bis-Stearamide (EBS) wax is used during the compaction steps. After each of the three compaction stages, the wax is removed by a two-step degasification process: at 300 °C and 500 °C, with a heating rate of 5 °C/min for 2 h each step, and under high vacuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) in order to avoid a probable delamination between layers during the sintering process [35].

In the next step, the space-holder, NaCl, must be suitably removed from the green body. During this process, the structural integrity of the green bodies must be preserved. This process uses a protocol which was optimized in previous works [37–39]. The protocol consists of several immersions of the Ti/NaCl green bodies in static distilled water over 24 h, at temperatures between 45 °C and 55 °C. To avoid NaCl saturation, and to facilitate NaCl removal, the distilled water was replaced every 2 h, without handling the specimens to reduce undesired separation of the powders. During NaCl removal, the mass loss was evaluated every four hours, once the samples were dried for 2 h in an oven at 110 °C.

Finally, the Ti cylinders were sintered in a ceramic furnace tube (Carbolyte® STF 15/75/450) at 1250 °C for 2 h under high vacuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) with a heating rate of 10 °C/min, 5 °C/min and 1 °C/min up to 1200 °C, 1245 °C and 1250 °C, respectively, to avoid temperature jumps close to the sintering temperature. Moreover, intermediate dwell times were applied at 500 °C (60 min), 800 °C (30 min) and 1000 °C (30 min) to facilitate interface bonding, removal of remaining wax and achieving the high vacuum.

It is important to emphasize that four specimens of Ti cylinders with the same design in terms of microstructure, size and radial graded porosity were produced to ensure the reproducibility of the full process, i.e., mixing of powders, compaction and space-holder removal steps. Also, this allowed the standard deviation for all determined microstructural parameters and mechanical properties to be obtained.

2.3. Physical and microstructural characterization

Measurements of Ti cylinder density were performed using Archimedes' method by immersions in distilled water (ASTM C373–14 Standard). The method was selected mainly for the feasibility of the protocol. Total and interconnected porosities were calculated from those density values [40].

In addition, the porosity and the equivalent pore diameter (D_{eq}) values of each layer (core, inner shell and outer shell) were estimated by Image Analysis (IA). The IA technique was performed through a protocol (Panorama Maker® and Adobe Photoshop®) of 10 images for each zone (5×). The images were captured by using a Nikon Epiphot optical microscope (Nikon, Tokio, Japan) coupled with a Jenoptik ProgRes® C3 camera (Jenoptik, Jena, Germany). In order to obtain optimal images, a conventional metallographic preparation of the specimen was necessary, including resin mounting, grinding and mechano-chemical polishing with magnesium oxide (MgO) and hydrogen peroxide (H_2O_2).

Also, X-ray diffraction (XRD) patterns of the sintered Ti cylinder with radial graded porosity were obtained on the same specimen with the metallographic preparation and using a PANalytical X'Pert Pro instrument equipped with a θ/θ goniometer, a Cu K_α radiation source (40 kV, 40 mA), a secondary K_β filter and an X'Celerator detector. The diffraction patterns were collected from 20° to 70° (2 θ) in a step-scan mode at a step of 0.02° and a counting time of 275 s/step, and were compared with those in the PDF-4+ database from the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Furthermore, the morphology and macrostructure were characterized using X-ray micro computed tomography (CT). For this purpose a custom-made X-ray scanner was used, composed mainly of a microfocus X-ray source L8121-01 (with a W-target) from Hamamatsu, Japan, operated at 100 kV and 100 mA, and a flat panel detector C7943 (120 mm × 120 mm, 2400 × 2400 pixel), also from Hamamatsu. A 3D volume of the specimen can be obtained by acquiring a certain number of X-ray projections during sample rotation over 360°, followed by software reconstruction of these projections. This method allows the qualitative and quantitative exploration and analysis of the interior structure of the porous Ti samples, with a spatial resolution down to 6.4 μ m pixel size, in terms of pore size distributions, porosity, etc. For that purpose, a quarter of the cylinder was cut and imaged. The reconstructed volume was subjected to image analysis, including a series of filtering, separation and segmentation steps to obtain a quantitative analysis of porosity and equivalent diameter. Pores at the interface between core, inner and outer shell were removed virtually for the

analysis to avoid border effects. A volume of 2 mm × 2 mm × 1 mm from each region was analyzed.

2.4. Mechanical behavior

The mechanical characterization of the Ti cylinders involved the uniaxial compression tests and the estimation of the dynamic Young's modulus (E_d). The uniaxial compression tests were carried out with a universal Instron machine. The dimension of the Ti cylinder (16 mm. height and 20 mm. diameter) was fixed according to the *Standard for Mechanical testing of metals – ductility testing – compression test for porous and cellular metals* (ISO 13314:2011), with a height/diameter aspect ratio of 0.8 [41]. The strain rate used was 0.005 min⁻¹ and all tests were stopped when a strain level of 50% was reached. The yield strength (σ_y) and the Young's modulus were obtained from them.

The estimation of the dynamic Young's modulus (E_d) was carried out using the experimental values obtained for cylinders with homogeneous porosity of 20, 40 and 60%, corresponding to the porosity of each zone (core, inner shell and outer shell) in the Ti cylinder with radial graded porosity.

These experimental values were determined by the ultrasonic technique [37] and carried out using a Krautkramer USM 35(R) flaw detector. This method allows the transverse and longitudinal propagation velocities to be determined. To evaluate transverse waves, a Panametric S-V153(R) 1.5 MHz shear wave transducer with a wear shear couplant (Panametric-NTD(TM)) is used. For longitudinal waves, a Panametric S-NTD(R) 4 MHz ultrasonic transducer with an ultrasonic couplant (Sonotrace grade 30(R)) is employed. The Müller's mathematical equation [42] is used to determine the dynamic Young's modulus, once the acoustic wave velocities are measured.

The above experimental steps (design of the Ti cylinders with radial graded porosity and their microstructural and mechanical characterizations) allow the confirmation of the efficiency of both the uniaxial sequential compaction device and the NaCl removal, as well as the optimization of the sintering parameters. In addition, the proper choice of porosity (radial design, distribution of percentage porosity and size of pores) was tested in terms of the structural integrity of the core and inner shell required for cortical bone biomechanical compatibility and increased osseointegration.

3. Results and discussions

3.1. Space-holder removal

The space-holder (NaCl) was removed from the Ti cylinders using the above mentioned protocol. The mass loss kinetics corresponding to NaCl removal, in terms of number of cycles (4 h per cycle), are presented in Fig. 2a. Moreover, the NaCl removal process for Ti cylinders with homogeneous porosities of 30 vol.% and 50 vol.% is also shown in the same Figure, to compare the effectiveness of the process. A steady state in the NaCl removal, which was reached after 4 cycles (16 h), was clearly observed. Even when the temperature of distilled water was increased by 10 °C, from 45 °C to 55 °C, for the fourth cycle, the NaCl loss did not increase. The mass loss of NaCl was 5.03 ± 0.09 g, measured by the mass difference between the initial and the final weight, after NaCl elimination. This latter value corresponds to a NaCl removal of ~93 wt.% (initially NaCl was 5.43 g ± 0.12). The remaining NaCl percentage is removed during the later sintering process, and is then not an important concern for further applications. It must be pointed out that, during the NaCl removal process, some Ti particles were detached from the surface of the cylinders. However, that slight amount of Ti is negligible, as has been previously determined [37].

The process reached a stationary state for the Ti cylinders, in concordance with the Ti cylinders with 30 vol.% and 50 vol.% of porosity. However, this stationary state for the NaCl removal process was reached earlier for the Ti cylinders, which indicates a positive effect of the

interfaces (core–inner shell and inner shell–outer shell interfaces) on the NaCl removal process, due to the discontinuity generated in them. Thus, the higher porosity of these interfaces in comparison with the bulk zones caused a preferential path for the penetration of the water and exit for the dissolved NaCl. Also, in this context, the higher the total porosity, the higher was the detected initial NaCl removal rate due to higher interconnectivity between NaCl particles.

Fig. 2b–d, at the final moment of the last removal cycle, demonstrates that structural integrity of all three samples (size, morphology, layers) was not sensitive to conditions of the removal process. This fact can be assumed as proof of the success and repeatability of the protocol.

This NaCl removal method allowed important features to be attained, such as reproducibility, removal effectiveness, simplicity, and, for keeping the samples morphologically intact. It has also proved to be both clearly reliable and cheap to apply for Ti designing with longitudinal [39], as well as with radial gradient porosity.

3.2. The sintering process of samples, and their physical/microstructural characterization

After NaCl removal, the Ti cylinders (Fig. 3a) were sintered under the previously described conditions. Fig. 3b illustrates the macro-aspect of a representative sintered specimen. This figure shows the three layers obtained with different porosities, i.e., the core, the inner shell and the outer shell. It should be noted that different heights are observed at the cylinder base between the layers (Fig. 3a–b); these samples were initially designed with this structure to differentiate the three layers, and as a way to help center them in the compaction device. The comparison between Fig. 3a and b also shows a slight shrinkage in the outer shell, which is most likely a consequence of a porosity reduction during sintering.

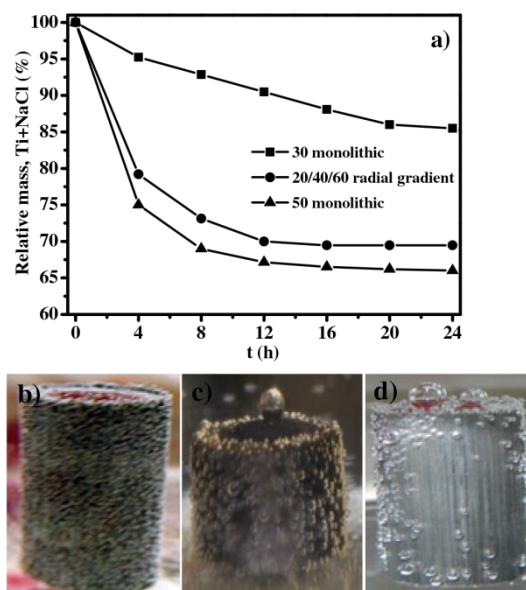


Fig. 2. a) Evaluation of mass loss corresponding to the NaCl removal process in function of immersion time (4 h per cycle) in distilled water for Ti cylinders with radial graded porosity developed in this work (circle symbols), homogeneous Ti cylinders with 30% and 50% of volumetric porosity (square and triangle symbols, respectively), b–d) the corresponding images of Ti cylinder with porosity of 30% (b), 20/40/60 radial graded porosity (c) and 50% (d).

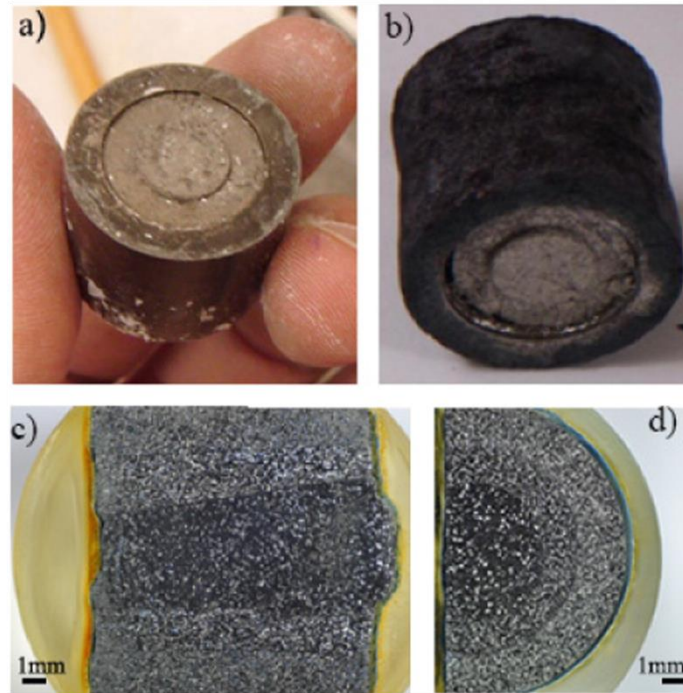


Fig. 3. Visual appearance of the Ti cylinder (diameter of ~20 mm) with the radial graded porosity before (a) and after sintering (b), longitudinal (c) and radial (d) cross sectional views, after polishing.

In order to have an overview for complete characterization, both longitudinal and cross-sectional cuts were performed across the middle axes of the sintered specimens. After those samples were polished (Fig. 3c and d), a good structural integrity was observed, without any cracks or other kind of flaws associated with poor wax removal. In the same context, a different porosity percentage within the three layers was observed, with flawless interfaces between them. Optimal alignment and centering of the layers were also noticeable, which are important factors in promoting uniform mechanical properties across the layers. The observed high interface quality and alignment of layers have served to corroborate the proper optimization of sintering conditions, as well as the NaCl removal protocol and the sequential compaction steps.

The density estimation by Archimedes' method is shown in Table 2. These values were compared with density calculated by the rule of mixtures. The mismatch between both values, around 10% higher for experimental values, depends on the effect of the following factors. Experimental values could be increased by: a) the possible remaining small amount of undissolved NaCl, producing an increase of weight in the position where it was expected to develop pores after sintering. It is important to note that the remaining undissolved NaCl is not

expected to provoke detrimental effects on the implant, as this NaCl could be dissolved in contact with body fluids; and, b) the volume of macropores, associated with the space-holder, could diminish slightly during sintering. The experimental results could also be reduced by: a) different porosity in the interface between layers; and b) additional microporosity associated with the sintering process.

Table 2 shows that the interconnected porosity is ~93% of the total value, which is most likely a consequence of the high space-holder content, normally associated with the NaCl removal process and the sintering step. The comparison between the total porosity determined by the Archimedes' method and the rule of mixtures (Table 2) showed the mismatch between them (around 8% lower in the experimental values), and corroborates these discussed effects regarding density estimations. The interconnected porosity has the important beneficial effect of allowing bone ingrowth into the implant, with consequent osseointegration improvement. The higher interconnected porosity is more marked in the outer shell layer because of its higher NaCl content, which is an additional positive effect, taking into account that this layer is in direct contact with the bone.

An XRD pattern of the sintered specimen was obtained (Fig. 4). The set of peaks observed could be clearly assigned to a Ti phase with hexagonal structure and space group symmetry $P63/mmc$, by comparison with the reference no. 044–1294 (PDF-4+ database from the ICDD). A simulated XRD scan pattern of this reference is also shown in Fig. 4. In addition, it is important to comment that no peaks corresponding to the space-holder (NaCl), oxygen or carbon were detected. Therefore, a negligible amount of this element or related compounds is expected. Regarding this last aspect, routine studies by Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) in a Scanning Electron Microscope (SEM) showed insignificant amounts of carbon and oxygen (0.5 ± 0.4 wt.% and

Table 2

Density, total and interconnected porosity of the sintered Ti cylinder with radial graded porosity, determined by the Archimedes' method and the rule of mixtures.

	Density (g/cm ³)	Porosity (vol.%)	
		Total	Interconnected
Archimedes' method	2.58 ± 0.02	42.7 ± 1.8	39.6 ± 2.1
Rule of mixtures	2.36	46.3	*

* Not determined.

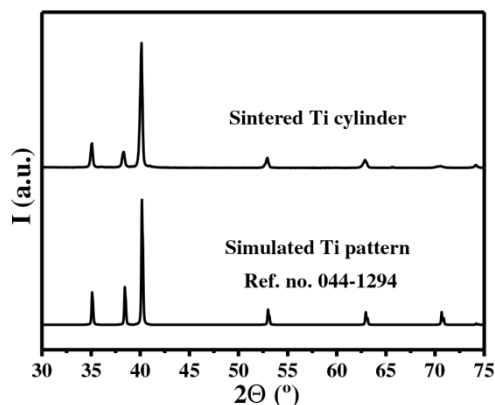


Fig. 4. XRD patterns of: a) Sintered Ti cylinder with radial graded porosity; b) Simulated Ti pattern for reference no. 044-1294 (PDF4+ database from ICDD).

0.8 ± 0.3 wt.%, respectively), corroborating the high purity of the Ti cylinders.

The assembly of images allowed the three different zones to be depicted in Fig. 5. This is the result of joining 120 micrographs obtained by optical microscopy. Once the micrographs were properly joined, IA was implemented to estimate the porosity of different zones, i.e., the core, the inner shell and the outer shell (Table 3). The porosity percentages were lower than expected, corresponding to the theoretical values, i.e., 20%, 40%, and 60% of NaCl initially introduced as space-holder. This finding helped to corroborate the shrinkage phenomenon due to a reduction of porosity during sintering. This lower than expected porosity is a direct consequence of two previously mentioned factors related to the sintering step, i.e., the reduction of the inherent microporosity of the PM process in the Ti cylinder, and the collapse and size reduction of the macropores formed after NaCl removal. In addition, the higher deviation of the core with respect to theoretical values can be attributable to some obstacles to the removal of the space-holder (NaCl). This can be explained by the water having to follow some tortuous paths to successfully access and dissolve NaCl inside all parts of the samples, through the inner and outer shells.

The optimal homogeneous distribution of porosity in each zone can also be appreciated in Fig. 5. This feature is reflected in the radial increase of porosity from the core to the outer shell, which is indicative of the effectiveness of the bio-inspired design. It must also be highlighted that interconnected porosity is basically located in the inner and outer shells, whilst the porosity in the denser core is mainly isolated.



Fig. 5. Assembly of 120 optical microscope images showing a top view of a radial cross-section, and after polishing of a sintered Ti cylinder, showing the three different zones (core, inner shell and outer shell).

Table 3

Porosity percentage of each layer of the Ti cylinder, with radial graded porosity (core, inner shell and outer shell), determined by Image Analysis (IA) and X-Ray micro computed tomography (CT). The pore size is shown as equivalent diameter of a sphere.

Layer	Porosity		Equivalent diameter, D_{eq} (μm)	
	IA (vol.%)	CT (vol.%)	IA	CT
Core	14.5 ± 1.5	10.5 ± 3.2	142 ± 69	163 ± 71
Inner shell	38.3 ± 1.2	26.9 ± 5.8	120 ± 49	134 ± 53
Outer shell	57.5 ± 2.1	41.2 ± 8.1	94 ± 29	117 ± 49

This morphological feature of higher interconnected porosity at the surface, is not only important from the biofunctional point of view, but could also be correlated with a poor structural integrity: it matches with both a bio-inspired graded porosity, with an associated lower Young's modulus, and an improvement of bone ingrowth [36]. The isolated and low porosity percentage in the core of the cylinders will help to improve mechanical properties, as will be discussed later.

It is important to point out that the above estimation of total porosity for Ti cylinders, from the relative volume and the porosity of each layer (Tables 1 and 3, respectively), allowed a value of 44.2% to be obtained. This calculation is close to that determined by Archimedes' method (42.7%), which helped to corroborate the correct estimation of porosity.

The mean equivalent diameter of the pores, assuming spherical geometry, was determined by IA from Fig. 5, and is shown in Table 3. It is clearly observed how the pore size decreases from the core to the outer shell. Additionally, the pore size of the core (142 ± 69 μm) perfectly fits the initial NaCl space-holder particle size (154 ± 30 μm). These special features would indicate that sintering effectiveness is higher in the outer shell of graded samples due to a high surface energy, which is most likely a consequence of increased porosity from outer shell to the core.

The equivalent pore diameters obtained for the core, inner and outer shells had values close to 100–150 μm. These pore sizes were demonstrated to be optimal for ensuring a high degree of interconnectivity and, therefore, the improvement of bone ingrowth into the porous implants, which will reduce the risk of fatigue failure [36,43–45].

In order to compare all the above microstructural characteristics of Ti cylinders, a 3D rendering of samples, obtained by CT, is shown in Fig. 6, where the interfaces between core, inner and outer shells were properly removed for the analysis. The porosity values thus estimated (core: 10.5 ± 3.2 vol.%; inner shell: 26.9 ± 5.8 vol.% and outer shell:

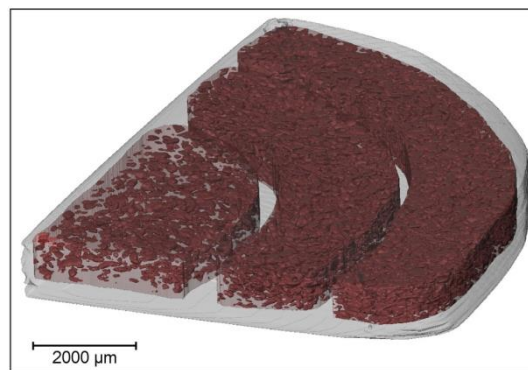


Fig. 6. 3D volume rendering of an X-ray tomography of a quarter of a cylinder of the radial graded sample showing the pores detected on each section (red) and the matrix (transparent grey). The three sections (core, inner shell and outer shell) were separated for analysis to avoid border effects at the interfaces. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

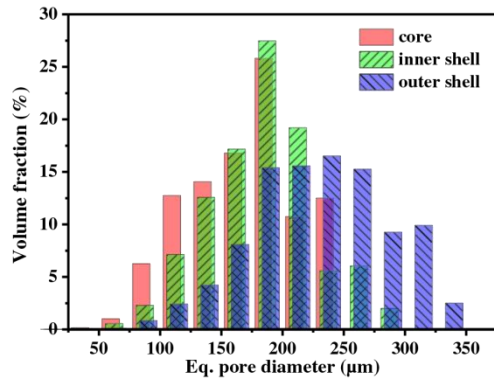


Fig. 7. Volume-weighted equivalent pore diameters distribution obtained by quantitative tomographic analysis.

41.2 ± 8.1 vol.%) were slightly lower than those obtained by IA. On the other hand, the equivalent pore diameters (core: 163 ± 71 μm, inner shell: 134 ± 53 μm and outer shell: 117 ± 49 μm) were higher than those found by using IA. Despite these differences, the general trend between those three sections is very similar, as can be seen in Table 3. The reason for the slight mismatch between IA and tomography may be found in the fundamental differences between 2D and 3D estimation methods. However, it could be due to certain factors, such as sample preparation, segmentation and separation problems, etc.

Fig. 7 shows the mean value of a log-normal distribution fit of the equivalent pore diameters for a volume-weighted distribution (core: 175 ± 10 μm; inner shell: 187 ± 4 μm and outer shell: 237 ± 5 μm). In this case, the trend for the equivalent pore diameter is opposite to those found by IA and CT direct determination (Table 3), increasing from the core to the outer shell. This is a feature that showed some interconnected pores from the outer core represent a larger volume and, therefore, they have a dominant role, instead of non-interconnected pores. This porosity characteristic cannot be properly separated by the method and it also corroborates the necessity of different analyses depending on the purposes.

3.3. Mechanical behavior

The yield strength of Ti cylinders was determined by a uniaxial compression test (Table 4). The typical stress-strain curve is presented in Fig. 8. It is important to note that the estimated value of this mechanical property is clearly higher than for cortical bone (279 MPa versus 150–180 MPa [38]), irrespective of the high porosity obtained in the Ti cylinder. This higher yield strength can be explained in terms of the lower porosity in the core, which is consistent with the observation of structural integrity of the same core after uniaxial compression testing (see inset in Fig. 8). In contrast, the outer shell was severely damaged after

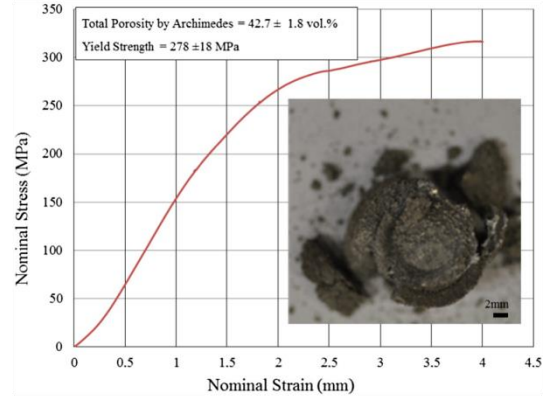


Fig. 8. Stress-strain curve and inset showing the visual aspect of the Ti cylinder, after the uniaxial compression test, and the optimal structural integrity of the core and inner shell.

testing, as can be observed in the same inset in Fig. 8. This clear difference in response could be related to the easy collapsing of the outermost interface between the inner and outer shells due to the higher interconnected porosity (see Fig. 5); in the same sense, the innermost interface, with lower porosity, between core and inner shell, allowed good structural integrity.

The yield strengths of Ti cylinders with homogeneous porosity developed with the same composition and microstructure of core, inner and outer shells, exhibited an opposite trend: 420, 235 and 110 MPa, respectively (Table 4) [40,43]. These values appear in good agreement with the experimental values for each zone in the Ti cylinders. Specifically, the yield strength of these same samples (279 MPa) is actually close to the value of Ti cylinders with a porosity of 40 vol.% (235 MPa), close to the total porosity determined by Archimedes' method and IA (42.7 vol.% and 44.2 vol.%, respectively).

The dynamic Young's modulus (E_d) for the Ti cylinders was estimated by the interpolation of the total porosity on the Young's modulus measurements. These results were obtained by ultrasonic technique in the corresponding specimens with the nominal porosity expected on each layer (core, inner shell, and outer shell), i.e., 20 vol.%, 40 vol.% and 60 vol.% (E_d from 61.3 GPa to 14.5 GPa) [43]. All these values are shown in Table 4. The stiffness, measured by ultrasonic technique, decreases with increasing porosity in agreement with Eshelby's elasticity-based theory for closed, spherical porosity.

The estimated value (26 GPa) was similar to the Young's modulus reported for cortical bone (around 20.7–18.6 GPa [14]). This good agreement between both values is an important advance in the search of the optimal biomechanical compatibility between implants and bone tissue and, therefore, contributing to reduce the usual and undesirable stress-shielding phenomenon. It is important to point out that although the Ti cylinders with radial graded porosity and reduction of Young's modulus

Table 4

Yield strength (σ_y) and Young's modulus (E_d) of the sintered Ti cylinders with radial graded porosity, and the corresponding values for cortical bone (E_c). Values of both properties were also obtained from Ti cylinders with the porosity of each zone [40,43]. Experimental E_d was obtained from the ultrasonic technique.

		Compression test		Ultrasonic technique		Cortical bone	
		E_c (GPa)	σ_y (MPa)	E_d (Exp.)	E_d (Est.)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
Homogenous porosity	20%vol. NaCl	18.0 ± 1.0	458 ± 5	61.3 ± 0.5	*	20–25	150–180
	40%vol. NaCl	14.2 ± 1.2	186 ± 8	29.0 ± 0.7			
	60%vol. NaCl	12.3 ± 1.4	81 ± 13	14.1 ± 1.0			
Gradient	Core	8.3 ± 1.9	278 ± 18	*	26 ± 1.4	77.5 ± 1.2	
	Inner shell					31.5 ± 1.4	
	Outer shell					11.5 ± 1.4	

* Not determined.

have been successfully obtained, the next step on the investigation would be the development of studies of real implants with the corresponding geometry. In this context, to optimize the design of the implant, a complete numerical analysis of the mechanical behavior for a radial graded porous implant interacting with the bone would be essential. Until now, Hedia et al. [46,47] have developed by FEA simulated implants with the geometric design (minimizing harmful effects such as stress shielding of the bone or high shear stress in the interface bone-implant), obtaining promising results. In addition, the authors have performed also FEA studies published [48] on cylindrical samples under tensile stress, which is an indirect validation of the stress-shielding reduction effectiveness of these samples.

By other hand, the same interpolation process as above mentioned was carried out in each layer (core, inner shell and outer shell) by taking into account their porosity determined by IA (Table 3). The slightly higher Young's modulus obtained, in comparison with the Ti cylinder with homogeneous porosity (both series of values are presented in Table 4), can only be explained in terms of the lower porosity percentage of each layer due to decreasing micro and macroporosity (from voids formed after NaCl removal) during the sintering process.

It must be noted that the Young's modulus determined from uniaxial compression tests that appears in Table 4 (8.3 GPa), is considerably lower than that estimated from the Ti cylinders with homogeneous porosities (~26 GPa). This lower value is closer to trabecular bone (~10 GPa), with a clear new mismatch with respect to cortical bone. This difference was already reported by the authors in some recent works [37,40], and it was attributed to deficient joined interfaces, especially at the joint of the inner-outer shells, reflected in the presence of pores, some residual stress, flaws, etc. Within this context, it must be pointed out that Ti cylinders start to collapse at the layer with higher porosity and/or lower Ti percentage (outer shell). However, the overall structural integrity is mostly dependent on both the inner shell and core strengths.

It must be remembered that the correct evaluation of Young's modulus in porous materials is still a controversial technical and scientific issue. It is typically found that Young's modulus measurements from uniaxial compression tests are lower than dynamic measurements. Greiner et al. [49] associated this discrepancy with super-elastic deformation within the linear elastic range of NiTi materials. These authors related this difference to the testing machine stiffness in which the mechanical system and sample were considered as two springs in series. Moreover, it must be remembered that the Ti matrix is different at each layer of the cylindrical sample; during a compression test the material collapse starts at the section with the lowest Ti content or higher porosity, i.e., the outer shell. The Young's modulus estimations reported here, from the compression stress-strain curves, were already corrected for the stiffness of the testing machine (87.9 kN/mm). We have reported a similar trend for c.p. Ti obtained by a conventional powder-metallurgy process [40], as well as in recent work [37,39] developed with space-holder (NaCl). In these earlier works, the reliability and certainty of ultrasound measurements were validated by comparison with a well-known and accepted pore-elasticity model, such as that of Nielsen [50].

4. Conclusions

1. A new sequential compaction device was successfully employed to reproduce the initial design of the Ti cylindrical samples with radial graded porosity through space-holder technique, guaranteeing their structural integrity.
2. The compaction device and the designed sequence of space-holder percentages allowed structurally stable cylindrical samples to be obtained with a radial graded porosity design, representing a new bio-inspired/bio-mimetic approach to solving one of the most important drawbacks of Ti implants, i.e., bone resorption due to the stress-shielding phenomenon while ensuring a mechanical strength similar to that of cortical bone.

3. The green bodies of cylindrical Ti samples showed great structural integrity after NaCl removal, as well as after sintering (high quality and mechanically stable interfaces with absence of delamination and cracks).
4. The porosity obtained (homogeneous distribution and pore size in each layer) by using a particle size distribution of the NaCl space-holder of between 100 and 200 μm , was suitable for improving the mechanical strength, achieving the desirable reduction of Young's modulus and ensuring bone growth into the implant (ingrowth).
5. Obtaining E and α_y values close to cortical bone also corroborates the optimal design applied for the development of the Ti cylinder with radial graded porosity.

Acknowledgments

This work was supported by Ministry of Economy and Competitiveness of the State General Administration of Spain under the grant MAT2015-71284-P. E. Chicardi was supported by Fondecyt under post-doctoral Project No. 3150060. The authors would like to thank the student, F.J. González García, and the technicians J. Pinto and M. Sánchez, for their assistance in microstructural and mechanical characterization and the Junta de Andalucía-FEDER (Spain) through the Project Ref. P12-TEP-1401.

References

- [1] A.M. Briggs, M.J. Cross, D.G. Hoy, L. Sanchez-Riera, F.M. Blyth, A.D. Woolf, L. March, Musculoskeletal health conditions represent a global threat to healthy aging: a report for the 2015 World Health Organization world report on ageing and health, *Gerontologist* 56 (2016) S243–S255.
- [2] S. Nemes, M. Gordon, C. Rogmark, O. Rolfson, Projections of total hip replacement in Sweden from 2013 to 2030, *Acta Orthop.* 85 (3) (2014) 238–243.
- [3] M. Mozzati, G. Galesio, M. Del Fabbro, Long-term (9–12 years) outcomes of titanium implants with an oxidized surface: a retrospective investigation on 209 implants, *J. Oral Implantol.* 41 (4) (2015) 437–443.
- [4] D.J. Blackwood, Biomaterials: past successes and future problems, *Corros. Rev.* 21 (2–3) (2003) 97–124.
- [5] Y. Wang, H. Yu, C. Chen, Z. Zhao, Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Mater. Des.* 85 (2015) 640–652.
- [6] A.T. Sidambe, Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—a review, *Materials* 7 (12) (2014) 8168–8188.
- [7] B. Meng, M.W. Fu, S.Q. Shi, Deformation behavior and microstructure evolution in thermal-aided mesoforming of titanium dental abutment, *Mater. Des.* 89 (2016) 1283–1293.
- [8] R.B. Osman, M.V. Swain, A critical review of dental implant materials with an emphasis on titanium versus zirconia, *Materials* 8 (3) (2015) 932–958.
- [9] E.D. Spörke, N.G. Murray, H.L. Li, L.C. Brinson, D.C. Dunand, S.J. Stupp, A bioactive titanium foam scaffold for bone repair, *Acta Biomater.* 1 (5) (2005) 523–533.
- [10] G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials* 27 (13) (2006) 2651–2670.
- [11] Y. Higuchi, Y. Ohashi, H. Nakajima, Biocompatibility of lotus-type stainless steel and titanium in alveolar bone, *Adv. Eng. Mater.* 8 (9) (2006) 907–912.
- [12] F. Thorey, F. Witte, J. Nellesen, N. Griep-Raming, H. Menzel, G. Gross, A. Hoffmann, J. Seufert, H. Windhagen, Improved osseointegration of titanium implants after surface coating with polymers in a rabbit model, *Orthopäde* 34 (11) (2005) (1112–+).
- [13] G. Sovak, A. Weiss, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, SEM Evaluation of the Osteointegration of Titanium Nitride-Coated Ti-6Al-4V Alloy Implants in Rat Femurs, 1998.
- [14] J.Y. Rho, R.B. Ashman, C.H. Turner, Young's modulus of trabecular and cortical bone material — ultrasonic and microtensile measurements, *J. Biomech.* 26 (2) (1993) 111–119.
- [15] D.R. Sumner, Long-term implant fixation and stress-shielding in total hip replacement, *J. Biomech.* 48 (5) (2015) 797–800.
- [16] R.S. Bedi, D.E. Beving, L.P. Zanello, Y. Yan, Biocompatibility of corrosion-resistant zeolite coatings for titanium alloy biomedical implants, *Acta Biomater.* 5 (8) (2009) 3265–3271.
- [17] J. Xiong, Y. Li, X. Wang, P. Hodgson, C.e. Wen, Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications, *Acta Biomater.* 4 (6) (2008) 1963–1968.
- [18] A. Pareja-López, C.P. García-García, P.J. Abad, M.E. Márquez, Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316 L con recubrimientos cerámicos bioactivos, *latreia* 20 (1) (2007) 12–20.
- [19] K. Niespodziana, K. Jurczyk, J. Jakubowicz, M. Jurczyk, Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 123 (1) (2010) 160–165.
- [20] S.L. Wu, X.M. Liu, K.W.K. Yeung, C.S. Liu, X.J. Yang, Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 80 (2014) 1–36.

- [21] Q. Ye, G. He, In-situ formed graded microporous structure in titanium alloys and its effect on the mechanical properties, *Mater. Des.* 83 (2015) 295–300.
- [22] P.S. Liu, H.B. Qing, H.L. Hou, Y.Q. Wang, Y.L. Zhang, EMI shielding and thermal conductivity of a high porosity reticular titanium foam, *Mater. Des.* 92 (2016) 823–828.
- [23] J. Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Prog. Mater. Sci.* 46 (6) (2001) (559–U3).
- [24] A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.J. Stupp, D.C. Dunand, Porous NiTi for bone implants: a review, *Acta Biomater.* 4 (4) (2008) 773–782.
- [25] C. Betts, Benefits of metal foams and developments in modelling techniques to assess their materials behaviour: a review, *Mater. Sci. Technol.* 28 (2) (2012) 129–143.
- [26] R. Singh, P.D. Lee, R.J. Dashwood, T.C. Lindley, Titanium foams for biomedical applications: a review, *Mater. Technol.* 25 (3–4) (2010) 127–136.
- [27] B. Bertheville, Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute, *Biomaterials* 27 (8) (2006) 1246–1250.
- [28] S.L. Zhu, X.J. Yang, D.H. Fu, L.Y. Zhang, C.Y. Li, Z.D. Cui, Stress–strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering, *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 408 (1–2) (2005) 264–268.
- [29] M. Nicoara, A. Raduta, R. Parthiban, C. Locovei, J. Eckert, M. Stoica, Low Young's modulus Ti-based porous bulk glassy alloy without cytotoxic elements, *Acta Biomater.* 36 (2016) 323–331.
- [30] M. Koehl, T. Habijan, M. Bram, H.P. Buchkremer, D. Stoever, M. Koeller, Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique, *Adv. Eng. Mater.* 11 (12) (2009) 959–968.
- [31] X. Jian, C. Hao, Q. Guibao, Y. Yang, L. Xuwei, Investigation on relationship between porosity and spacer content of titanium foams, *Mater. Des.* 88 (2015) 132–137.
- [32] M.C. Melican, Y. Li, K.R. Brown, I. Chun, A. Rezaia, A.G. Scopellianos, M.N. Vyakarnam, J. McAllen, Biocompatible tissue implant for repairing tissue tear such as soft tissue injury, comprises bioabsorbable polymeric foam component, and reinforcing component formed of biocompatible mesh-containing material, *Ethicon Inc.*, 2008.
- [33] O. Carvalho, M. Buciumeanu, G. Miranda, S. Madeira, F.S. Silva, Development of a method to produce FGMs by controlling the reinforcement distribution, *Mater. Des.* 92 (2016) 233–239.
- [34] I.H. Oh, H. Segawa, N. Nomura, S. Hanada, Microstructures and mechanical properties of porosity-graded pure titanium compacts, *Mater. Trans.* 44 (4) (2003) 657–660.
- [35] Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, I. Montealegre, J.A. Rodríguez-Ortiz, Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: an alternative to stress-shielding solutions, *Mater. Des.* 63 (2014) 316–324.
- [36] T. Traini, C. Mangano, R.L. Sammons, F. Mangano, A. Macchi, A. Piattelli, Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants, *Dent. Mater.* 24 (11) (2008) 1525–1533.
- [37] Y. Torres, J.J. Pavon, J.A. Rodríguez, Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (5) (2012) 1061–1069.
- [38] Y. Torres, J.A. Rodríguez, S. Arias, M. Echeverry, S. Robledo, V. Amigo, J.J. Pavon, Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique, *J. Mater. Sci.* 47 (18) (2012) 6565–6576.
- [39] J.J. Pavon, P. Trueba, J.A. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres, Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique, *J. Mater. Sci.* 50 (18) (2015) 6103–6112.
- [40] Y. Torres, J.J. Pavon, I. Nieto, J.A. Rodríguez, Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 42 (4) (2011) 891–900.
- [41] W.E. Luecke, L. Ma, S.M. Graham, M.A. Adler, Repeatability and Reproducibility of Compression Strength Measurements Conducted According to ASTM E9, NIST Technical Note 1679, 2009.
- [42] J. Müller-Rochholz, Determination of the elastic properties of lightweight aggregate by ultrasonic pulse velocity measurement, *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.* 1 (2) (1979) 87–90.
- [43] Y. Torres, S. Lascano, J. Bris, J. Pavon, J.A. Rodríguez, Development of porous titanium for biomedical applications: a comparison between loose sintering and space-holder techniques, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 37 (2014) 148–155.
- [44] R. Singh, P.D. Lee, T.C. Lindley, R.J. Dashwood, E. Ferrie, T. Imwinkelried, Characterization of the structure and permeability of titanium foams for spinal fusion devices, *Acta Biomater.* 5 (1) (2009) 477–487.
- [45] A.R. Boccaccini, V. Maquet, Bioresorbable and bioactive polymer/Bioglass® composites with tailored pore structure for tissue engineering applications, *Compos. Sci. Technol.* 63 (16) (2003) 2417–2429.
- [46] H.S. Hedia, N. Fouda, Design optimization of cementless hip prosthesis coating through functionally graded material, *Comput. Mater. Sci.* 87 (2014) 83–87.
- [47] H.S. Hedia, S.M. Aldousari, A.K. Abdellatif, N. Fouda, A new design of cemented stem using functionally graded materials (FGM), *Biomed. Mater. Eng.* 24 (3) (2014) 1575–1588.
- [48] S. Munoz, J. Pavon, J.A. Rodríguez-Ortiz, A. Civantos, J.P. Allain, Y. Torres, On the influence of space holder in the development of porous titanium implants: mechanical, computational and biological evaluation, *Mater. Charact.* 108 (2015) 68–78.
- [49] C. Greiner, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand, High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties, *Acta Biomater.* 1 (6) (2005) 705–716.
- [50] L.F. Nielsen, Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (2) (1984) 93–98.

Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso.

Patente de invención P201600197 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, Ministerio de Industria Energía y Turismo.

Solicitante: Universidad de Sevilla; (14/03/2016)

Autores: J.A. Rodríguez-Ortiz, P. Trueba, Y. Torres, J.J. Pavón



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, ENERGÍA
Y TURISMO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

INSTANCIA DE SOLICITUD



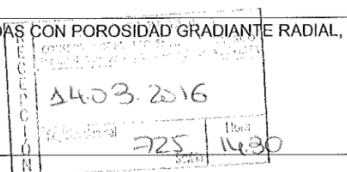
Nº SOLICITUD: P 201600197	
FECHA Y HORA DE ENTRADA EN OEPM:	
FECHA Y HORA DE ENTRADA EN LUGAR DISTINTO A LA OEPM: 14-03-16 14:30	
LUGAR DE PRESENTACIÓN SEVILLA	CODIGO

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SOLICITUD

(1) MODALIDAD: <input checked="" type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION <input type="checkbox"/> MODELO DE UTILIDAD		(3) EXPEDIENTE PRINCIPAL O DE ORIGEN:
(2) TIPO DE SOLICITUD: <input type="checkbox"/> ADICIÓN A LA PATENTE <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA <input type="checkbox"/> ENTRADA EN FASE NACIONAL DE SOLICITUD PCT		MODALIDAD: Nº SOLICITUD: FECHA PRESENTACIÓN:

2. TÍTULO DE LA INVENCION (4)

DISPOSITIVO DE COMPACTACIÓN DE POLVOS PARA OBTENER PIEZAS SINTERIZADAS CON POROSIDAD GRADIENTE RADIAL, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO



3. IDENTIFICACIÓN DEL SOLICITANTE

(5) APELLIDOS Y NOMBRE / DENOMINACIÓN SOCIAL					NIF/PASAPORTE
UNIVERSIDAD DE SEVILLA					Q-4118001-I
DIRECCIÓN POSTAL	CÓDIGO POSTAL Y LOCALIDAD	PROVINCIA	PAÍS RESIDENCIA	CÓDIGO PAÍS RESIDENCIA	
PABELLÓN DE BRASIL. PASEO DE LAS DELICIAS S/N	41013	SEVILLA	ESPAÑA	ES	
PAÍS DE NACIONALIDAD	CÓDIGO PAÍS NACIONALIDAD	CNAE (6)	PYME (7)		
ESPAÑA	ES				
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO	Nº TELÉFONO FIJO	Nº TELÉFONO MÓVIL	(8) INDICACIÓN DEL MEDIO DE NOTIFICACIÓN PREFERENTE		
qdelgado@us.es	954488116		<input type="checkbox"/> CORREO POSTAL <input checked="" type="checkbox"/> CORREO ELECTRÓNICO		
PORCENTAJE DE TITULARIDAD (9): 100 %	NOTA: DE NO ESPECIFICARSE DICHO PORCENTAJE, LA OEPM PRESUMIRÁ IGUALES LAS CUOTAS DE LOS SOLICITANTES.				
EL SOLICITANTE TAMBIÉN (10) <input type="checkbox"/> SI ES INVENTOR:	<input checked="" type="checkbox"/> NO		MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO: (11) <input checked="" type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN <input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):		
(12) EL SOLICITANTE ES UNA UNIVERSIDAD PÚBLICA ESPAÑOLA		<input checked="" type="checkbox"/> SI			

4. OTROS SOLICITANTES Y/O INVENTORES (13)

☒ LOS DEMAS SOLICITANTES Y/O INVENTORES SE INDICAN EN HOJA COMPLEMENTARIA

5. IDENTIFICACIÓN DEL REPRESENTANTE

(14) REPRESENTACIÓN		(15) N° PODER GENERAL
<input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ESTÁ REPRESENTADO	EL SOLICITANTE ESTÁ REPRESENTADO POR: <input type="checkbox"/> AGENTE DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL <input type="checkbox"/> OTRO REPRESENTANTE	
(16) ACTUACIÓN POR MEDIO DE AGENTE	NOMBRE	CÓDIGO DE AGENTE
(17) ACTUACIÓN POR MEDIO DE OTRO REPRESENTANTE	NOMBRE	DIRECCIÓN POSTAL
		N.I.F.
DIRECCIÓN CORREO ELECTRÓNICO	N° TELÉFONO	(18) INDICACIÓN DEL MEDIO DE NOTIFICACIÓN PREFERENTE
		<input type="checkbox"/> CORREO POSTAL <input type="checkbox"/> CORREO ELECTRÓNICO

6. OTROS DATOS

(19) REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD	PAÍS ORIGEN	CODIGO PAÍS	FECHA	NÚMERO
<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO				
(20) EXPOSICIONES OFICIALES	NOMBRE	FECHA	LUGAR	
<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO				
(21) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIAL BIOLÓGICO	AUTORIDAD DE DEPÓSITO	CODIGO PAÍS	FECHA	NÚMERO
<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO				

LISTAS DE SECUENCIAS DE AMINOÁCIDOS Y ÁCIDOS NUCLEICOS



La descripción contiene un listado de secuencias biológicas en concordancia con la norma ST.25 OMPI ☐ SI ☐ NO

Se adjunta un soporte de datos legible por ordenador que incluye el listado de secuencias biológicas en concordancia con la norma ST.25 OMPI ☐ SI ☐ NO

El solicitante declara por medio de esta instancia, que la información registrada en el soporte de datos legible por ordenador es idéntica a la contenida en el listado de secuencias biológicas incluido en la descripción de la versión escrita de esta solicitud ☐

(22) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162 DE LA LEY 11/1986 DE PATENTES ☐ SI

7. ÍNDICE DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN / FECHA Y FIRMA (23)

<input type="checkbox"/> DESCRIPCIÓN. N° PÁGINAS: <input type="checkbox"/> N° DE REIVINDICACIONES: <input type="checkbox"/> DIBUJOS. N° PÁGINAS: <input type="checkbox"/> LISTA DE SECUENCIAS. N° PÁGINAS: <input type="checkbox"/> SOPORTE LEGIBLE POR ORDENADOR DE LISTA DE SECUENCIAS <input type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> FIGURA A PUBLICAR EN BOPÍ N°: ____ <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN <input type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASA DE SOLICITUD <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA <input type="checkbox"/> PRUEBAS DE LOS DIBUJOS <input type="checkbox"/> SOLICITUD CAP <input type="checkbox"/> OTROS:	FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE  D. JOSÉ GUADIX MARTÍN FIRMA DEL FUNCIONARIO 
--	--	--

ADVERTENCIA: POR DISPOSICIÓN LEGAL LOS DATOS CONTENIDOS EN ESTA SOLICITUD PODRÁN SER PUBLICADOS EN EL BOLETÍN OFICIAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL E INSCRITOS EN EL REGISTRO DE PATENTES DE LA OEPM, SIENDO AMBAS BASES DE DATOS DE CARÁCTER PÚBLICO Y ACCESIBLES VÍA REDES MUNDIALES DE INFORMÁTICA

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS (OEPM)
 Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

3101 (06/13)

Pág. 2 de 2



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, ENERGÍA
Y TURISMO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

Nº SOLICITUD:

P 2 0 1 6 0 0 1 9 7

FECHA Y HORA DE ENTRADA EN OEPM:

FECHA Y HORA DE ENTRADA EN LUGAR DISTINTO A LA OEPM:

14-03-16 14:30
SEVILLA

HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

16 MAR. 2016

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SOLICITUD

(1) MODALIDAD:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

ENTRADA

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS SOLICITANTES (2)

(3) APELLIDOS Y NOMBRE/ DENOMINACIÓN SOCIAL/ INFORMACIÓN RELATIVA A UNIVERSIDAD PÚBLICA ESPAÑOLA/FIRMA	PAÍS NAC.	CÓD. NAC.	NIF/ PASAPORTE	(4) ESTA PERSONA TAMBIÉN ES INVENTOR:	(5) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO:
<p>ESTE SOLICITANTE ES UNIVERSIDAD PÚBLICA:</p> <p><input type="checkbox"/> SI</p> <p>FIRMA:</p>				<p><input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO</p>	<p><input type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN</p> <p><input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):</p> <p>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: %</p>
<p>ESTE SOLICITANTE ES UNIVERSIDAD PÚBLICA:</p> <p><input type="checkbox"/> SI</p> <p>FIRMA:</p>				<p><input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO</p>	<p><input type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN</p> <p><input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):</p> <p>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: %</p>
<p>ESTE SOLICITANTE ES UNIVERSIDAD PÚBLICA:</p> <p><input type="checkbox"/> SI</p> <p>FIRMA:</p>				<p><input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO</p>	<p><input type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN</p> <p><input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):</p> <p>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: %</p>
<p>ESTE SOLICITANTE ES UNIVERSIDAD PÚBLICA:</p> <p><input type="checkbox"/> SI</p> <p>FIRMA:</p>				<p><input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO</p>	<p><input type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN</p> <p><input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):</p> <p>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: %</p>
<p>ESTE SOLICITANTE ES UNIVERSIDAD PÚBLICA:</p> <p><input type="checkbox"/> SI</p> <p>FIRMA:</p>				<p><input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO</p>	<p><input type="checkbox"/> INVENCION LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN</p> <p><input type="checkbox"/> OTROS (Especificar):</p> <p>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: %</p>

NOTA: DE NO ESPECIFICARSE EL PORCENTAJE DE TITULARIDAD, LA OEPM PRESUMIRÁ IGUALES LAS CUOTAS DE LOS SOLICITANTES.

3. IDENTIFICACIÓN DE LOS INVENTORES (Incluir sólo aquellos inventores que no figuren como solicitantes) (6)

APELLIDOS Y NOMBRE	PAÍS NACIONALIDAD	CODIGO NAC.	NIF/PASAPORTE
RODRÍGUEZ ORTIZ, JOSÉ ANTONIO	ESPAÑA	ES	28441703H
TRUEBA MUÑOZ, PALOMA	ESPAÑA	ES	28793866M
TORRES HERNÁNDEZ, YADIR	ESPAÑA	ES	77852871X
PAVÓN PALACIO, JUAN JOSÉ	COLOMBIA	CO	PE089170

4. OTROS DATOS

(7) EXPOSICIONES OFICIALES			
NOMBRE	FECHA	LUGAR	

(8) REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD			
PAÍS ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	FECHA	NÚMERO

Ejemplar para el solicitante

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS (OEPM)
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

3102 (03.14)

2 de 2



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, ENERGÍA
Y TURISMO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Pabellón de Brasil, Paseo de las Delicias s/n
41013 Sevilla

Madrid, a 14 de octubre de 2016

Traslado del Informe sobre el Estado de la Técnica de la solicitud de Patente Nacional 201600197

La Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM), en cumplimiento con lo dispuesto en el artículo 29 del Reglamento de Ejecución de la Ley 11/1986 de Patentes (RD 2245/1986), le traslada el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) que incluye la Opinión Escrita correspondiente a la solicitud.

Los documentos citados en el Informe sobre el Estado de la Técnica y, en particular los documentos relativos a Literatura no Patente, pueden estar sujetos a Derechos de autor. La distribución de estos documentos ha de entenderse como parte de un procedimiento administrativo y como tal su transmisión debe entenderse a la luz del art. 31.bis 1 del Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia y que establece que "No será necesaria autorización del autor cuando una obra se reproduzca, distribuya o comunique públicamente con fines de seguridad pública o para el correcto desarrollo de procedimientos administrativos, judiciales o parlamentarios".

Antes de copiar o distribuir estos documentos, debe comprobarse si se requiere permiso del autor o editor u otro posible poseedor del derecho. Cuando no haya derechos de terceros afectados, los documentos podrán ser reproducidos junto con una indicación de la fuente.


El procedimiento continuará con la publicación en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial (BOPI) del anuncio de la publicación de la solicitud de patente y del anuncio de la publicación del IET. Dicha fecha de publicación le será notificada oportunamente.

Atentamente,

Fdo.: Ana María Redondo Mínguez
Jefe/a de Servicio de Actuaciones Administrativas

OEPM, Paseo de la Castellana, 75 – 28071 Madrid (España) – Tel: (+34) 902 157 530 – Fax: (+34) 91 349 5597
1109P (05.14)

1 de 5

		OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS ESPAÑA	②① N.º solicitud: 201600197 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.03.2016 ③② Fecha de prioridad:
INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA			
⑤ Int. Cl.: B22F3/02 (2006.01)			
DOCUMENTOS RELEVANTES			
Categoría	⑤⑥	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A		MX PA04001040 A (GKN SINTER METALS INC) 27/05/2004, página 13 línea 22- página 15 línea 17; figuras 3A-3G.	1-7
A		WO 2009124380 A1 (STACKPOLE LTD et al.) 15/10/2009, Resumen WPI; figura 1.	1-7
A		EP 2636470 A1 (AIDA ENG LTD) 11/09/2013, Resumen WPI figura 1.	1-7
A		WO 2004002659 A1 (HOEGANAES AB et al.) 08/01/2004, Todo el documento.	1-7
A		EP 2221131 A1 (SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY) 25/08/2010, Todo el documento.	1-7
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud			
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:			
Fecha de realización del informe 14.10.2016	Examinador C. Rodríguez Tornos		Página 1/4

INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA	Nº de solicitud: 201600197
<p>Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)</p> <p>B22F</p> <p>Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)</p> <p>INVENES, EPODOC</p>	
Informe del Estado de la Técnica	Página 2/4

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 201600197

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-7
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-7
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 201600197

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MX PA04001040 A (GKN SINTER METALS INC)	27.05.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

D1 divulga (ver figuras 3a-3g) un dispositivo de compactación de polvos que permite compactar piezas con porosidad gradiente radial formado por: una matriz (170), dos punzones inferiores (175, 180) y un punzón superior (195), de los cuales uno de ellos es el punzón núcleo (180) y otro es un punzón casquillo (175) y un mecanismo de extracción. Según el procedimiento divulgado en D01 se llena de material la primera cavidad, que es la cavidad más exterior, y se compacta con el punzón superior, a continuación se desplaza el punzón central inferior para dejar libre la cavidad central, dicha cavidad central se rellena del material pulvurulento correspondiente, a continuación se compactan ambas capas de material pulvurulento con el punzón núcleo superior; por último se procede a la expulsión de la pieza compactada.

La principal diferencia entre D01 y el objeto técnico de reivindicado radica en que en D01 no se incluye un utillaje de centrado y en que el procedimiento de formación de capas comienza por la capa exterior y no por la central. El efecto técnico de emplear un utillaje de centrado en el dispositivo reivindicado es que permite volver a colocar la/s capa/s sucesivas que han sido extraídas para eliminación de los restos de lubricante, en el dispositivo compactador para la compactación de la siguiente capa. En D01, no se produce una extracción de cada capa formada y eliminación de restos de lubricante, si no que se extrae la pieza final con todas sus capas compactadas, por lo que no es necesario un centrador.

Por tanto a raíz de esta diferencia, el objeto técnico de las reivindicaciones independientes de dispositivo 1 y 4 posee novedad (artículo 6 de la Ley 11/1986 de patentes).

El procedimiento de fabricación de la pieza sinterizada es también diferente como se deduce de lo anteriormente expuesto, por lo que las reivindicaciones de procedimiento 2-3 y 5-7 cumplirían también con el requisito de novedad (artículo 6 de la Ley 11/1986 de patentes).

No se encuentran indicaciones en el estado de la técnica que sugieran al experto en la materia a extraer la pieza en verde formada secuencialmente para eliminar restos de lubricante para luego incorporarla de nuevo al dispositivo de compactación, empleando un dispositivo de centrado, y continuar con la compactación de las sucesivas capas. En consecuencia la invención de procedimiento reivindicada 2-3 y 5-7 así como el dispositivo para llevarlo a cabo 1 y 4 poseen actividad inventiva (artículo 8 de la Ley 11/1986 de patentes).



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, ENERGÍA
Y TURISMO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

Nota Informativa

Para recuperar los documentos citados en el informe, deberá introducir los siguientes datos en la página web indicada más abajo:

Página web: <https://tramites.oepm.es/pater/citados/>

Número de expediente: P201600197

Contraseña: 7f978c9d

Dichos documentos estarán disponibles para su descarga al menos un año.

Para acceder a los servicios seguros de la OEPM se recomienda utilizar el navegador Internet Explorer, el cual lleva instalado el certificado de seguridad FNMT Clase 2 CA de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre, necesario a tal efecto. También pueden utilizarse otros navegadores, como Mozilla Firefox, que mostrará una advertencia de seguridad al conectarse a cualquier servicio seguro del que no se disponga de certificado. Es posible añadir la excepción de seguridad y continuar con la descarga de los documentos, o descargar el certificado de la página web de la FNMT.

Si tiene problemas para la descarga de los documentos, por favor contacte con biblioteca@oepm.es

Nota: Los documentos de literatura no patente citados de carácter técnico o científico pueden estar sujetos a protección por derechos de autor y/o cualquier otra protección de obras escritas según la legislación aplicable. Los textos sujetos a derechos de autor no pueden ser copiados o utilizados en otras publicaciones electrónicas o impresas ni redistribuidos sin el permiso expreso del titular del derecho de autor.

Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, procedimiento de obtención y uso

Sector de la técnica

La invención se encuadra en el área de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, más concretamente en la fabricación de piezas con geometría habituales en el proceso de tecnología de polvos y con un gradiente radial de porosidad. En particular, es de especial interés en soluciones para implantes óseos, piezas auto lubricadas, disipadores de calor de alta eficiencia y simulación de pastillas de combustible nuclear irradiado o gastado.

Estado de la técnica

Un material con gradiente de porosidad es aquel que tiene un reparto no homogéneo de la porosidad en, al menos, una de las tres direcciones del espacio. Uno de los aspectos más empleados es la fabricación de este tipo de piezas basadas en procesos a partir de polvos.

A continuación se describe, brevemente y de manera ordenada, las diferentes técnicas reconocidas en la fabricación de piezas con porosidad gradiente, clasificadas en función de la fuente de aporte de calor durante el proceso de consolidación de los polvos:

I. Materiales con gradiente de porosidad sinterizados aplicando temperatura.

I.1. Técnicas basadas en la Pulvimetalurgia convencional: i) a partir de partículas metálicas de diferente tamaño y/o diferentes coeficientes de difusión: estas técnicas apilan capas con diferentes partículas metálicas y que se compactan posteriormente. Cabe destacar el trabajo de Oh (1) donde la aplica para sinterizar Ti con porosidad gradiente para disminuir el módulo de Young. El resultado sigue dando un módulo elástico aún muy superior a los del hueso. ii) “loose sintering” y límites de la sinterización convencional: abordan la técnica de la Pulvimetalurgia en ausencia de compactación o con muy baja presión de compactación, respectivamente, con lo cual el volumen del material a sinterizar tiene una mayor cantidad de porosidad (1-6) que la Pulvimetalurgia convencional.

1.2. Técnicas que emplean espaciadores: i) a partir del uso de espaciadores (*space holder*) en diferentes tamaños y/o proporciones, combinado con técnicas de PM: Esta técnica requiere del empleo de partículas espaciadoras para generar poros adicionales, incluyendo la variante de apilación de capas con distintas concentraciones de espaciador, en la mezcla con polvo, entre una capa y la consecutiva. Se requiere la eliminación de la partícula espaciadora (por lixiviación o evaporación, según la tipología) ii) por generación de zonas porosas sobre núcleos sólidos: Este tipo de técnicas abordan la idea de combinar un núcleo sólido con una capa exterior porosa que sirva para facilitar el *in-growth* del tejido óseo mientras que el núcleo garantiza la resistencia mecánica. Es destacable el trabajo de Dewidar y Lim (2008) donde aplican con éxito esta técnica en la aleación TiAl_6V_4 (7), fabricando muestras con diferentes porosidades superficiales (30, 50 y 70%). iii) Hot Isostatic Press (HIP) y Capsule-Free Hot Isostatic Pressing (CF-HIP): se emplean espaciadores como los descritos en las otras técnicas, pero se realiza la densificación con un prensado isostático en caliente. Por ejemplo, NaF se utiliza en conjunción con HIP o NH_4HCO_3 con su variante CF-HIP. iv) sinterización con preformas esféricas huecas: Esta técnica consigue materiales altamente porosos por sinterización de esferas huecas metálicas obtenidas previamente. Ha sido empleada ampliamente con Cu, Ni, acero y Ti. v) moldeo por inyección de polvo metálico (MIM): combina el conformado de piezas complejas gracias al moldeo por inyección, con las prestaciones mecánicas de las aleaciones metálicas. Se mezclan los polvos metálicos y espaciadores, con lubricantes y plastificantes que actúan como conductores de la carga metálica y permiten dar fluidez al conjunto, para posibilitar su inyección en moldes y obtener un conformado en verde para sinterizar.

1.3. Técnicas de moldeo por enfriamiento direccional: Se emplean para obtener porosidad alargada y dirigida (8-9). Ha sido tradicionalmente empleado para procesar materiales cerámicos (10) y, de manera más reciente, para la producción de espumas metálicas (11). Esta técnica ha sido revisada y aplicada en Ti por Dunand y Chino (11) empleando agua como fluido y aplicando una solidificación direccional en la congelación de la misma, obteniendo un material altamente anisotrópico. Hay otros trabajos como el realizado por Yook (12), donde se utiliza una suspensión de canfeno y TiH_2 , que reduce al mínimo la contaminación por oxígeno.

1.4. Otras Técnicas: i) empleando agentes espumantes: Se mezclan los agentes espumantes con polvos, para después continuar por ruta PM convencional. Al elevarse la temperatura se provoca la liberación del gas y la fusión total o parcial del metal lo que permite la formación de poros que se estabilizan durante el enfriamiento. ii) a partir de gas atrapado en polvo metálico:

La expansión controlada de Ar atrapado en compactos de polvo metálico es más conocida, para después continuar por ruta de PM convencional. iii) técnicas de auto-propagación a alta temperatura, SHS: se basan en reacciones químicas fuertemente exotérmicas, cuyo calor desprendido permite su auto propagación mediante una onda o frente de combustión. iv) técnicas de réplica de esqueletos: Estas técnicas se basan fundamentalmente en la inmersión de estructuras realizadas en material polimérico en una suspensión de polvo y aglutinante, para proceder a su posterior secado. De esta manera se consigue reproducir la geometría del esqueleto base y cuando está completamente seco el polvo metálico, se elimina por proceso térmico el esqueleto polimérico, quedando el material preparado para sinterizar.

II. Materiales con gradiente de porosidad sinterizados con corriente eléctrica.

II.1. Técnicas de sinterización asistidas por campo eléctrico: se denominan también *Electric Current Assisted Sintering* (ECAS). Básicamente, se trata de utilizar corriente eléctrica para impulsar o mejorar la sinterización de los polvos como consecuencia del efecto Joule, ayudado por la aplicación de una pequeña carga a compresión. Las dos variantes más empleadas son: i) Sinterización por Resistencia Eléctrica (SRE) y ii) Spark Plasma Sintering (SPS).

II.2. Técnicas de electro-descarga de condensadores (EDC): los trabajos realizados con esta técnica han evaluado las diferentes energías empleadas, el tamaño de poros y de los cuellos obtenidos, así como las propiedades mecánicas (13). Se han evaluado dos variantes respecto a la configuración de los electrodos, la energía de entrada y la masa de la muestra (14) y todos los resultados indican la viabilidad de fabricar implantes dentales de Ti comercial por técnicas de atomización de polvo y EDC. Autores, como Wen, han obtenido los parámetros adecuados para fabricar implantes porosos de Ti c.p. mediante EDC (15). Por otro lado, se han desarrollado procesos para la fabricación de espumas metálicas a partir de polvo de Ti y Mg (16) con técnicas de electro descarga, que tienen unas excepcionales características.

III. Materiales con gradiente de porosidad sinterizados por otras técnicas.

III.1. Fusión selectiva por láser (SLS): ha demostrado ser un medio eficaz para la construcción de implantes dentales con un material funcionalmente graduado, que se adapta mejor a la propiedades elásticas del hueso (1, 17). Es destacable el trabajo de Traini en 2008 (18), donde los autores exponen la técnica de fabricación de una muestra con porosidad gradiente desde el interior a la superficie exterior fabricada por SLS, partiendo de una aleación de TiAl6V4 por sinterización capa a capa de polvo metálico.

III.2. Técnicas de Sinterización por Haz de Electrones (EBM): se basan en el fenómeno de generación de un haz de electrones (por campos eléctricos y magnéticos) y como al chocar el haz de electrones con una materia sólida se transforma la energía cinética en una alta transferencia de calor. Este fenómeno da la posibilidad conseguir un calentamiento local muy rápido y controlado, lo suficientemente potente como para sinterizar una capa de polvo metálico. Es un proceso aditivo donde se sinteriza capa a capa hasta completar la pieza.

III.3. Técnicas de Impresión en 3D: se utilizan para generar piezas tridimensionales complejas directamente a partir de un modelo de ordenador por impresión en capas y ha tenido un gran auge en la última década, con el desarrollo de las impresoras 3D y las técnicas de CAD. Se generan capas de material una encima de otra y el proceso de estratificación se repite hasta que se completa la pieza.

A pesar de las técnicas existentes para la fabricación de este tipo de piezas, sería deseable obtener compactos con porosidad gradiente radial que permitan el control de la porosidad en las diferentes zonas de la pieza (núcleo, coronas intermedia y exterior para lo cual se pueden fijar, variar y/o combinar los siguientes parámetros del procedimiento: 1) tipo de técnica pulvimetalúrgica (convencional y espaciadores), 2) presión de compactación y 3) tipo tamaño y proporción del espaciador.

La invención responde a la necesidad de desarrollar e implementar técnicas de fabricación de piezas con porosidad gradiente y controlada en, al menos, tres sectores diferentes: biomédico (fundamentalmente implantes óseos), aeroespacial (disipadores de calor en vehículos espaciales) y energía nuclear (simulación de pastillas de combustible nuclear irradiado o gastado). La fabricación de esta tipología de materiales, supone un gran avance en la réplica estructural de aquellas partes a las que pretende sustituir para mimetizar u obtener mejoras.

1. Biomedicina, para la fabricación de implantes óseos: Materiales como el titanio comercialmente puro y su aleación TiAl_6V_4 , tienen el mejor comportamiento *in vivo* (norma ISO10993-1) y propiedades mecánicas específicas elevadas. Además son bioinertes y estables químicamente, presentando una resistencia a la corrosión excelente, especialmente frente a los ambientes fisiológicos. Todo ello hacen que sean los más empleados en estas aplicaciones. Sin embargo presentan desventajas que en muchos casos comprometen la fiabilidad de los implantes y las prótesis: 1) capacidad de osteointegración limitada, que hacen necesaria su optimización de modo que disminuya el riesgo de aflojamiento del implante, 2) Una marcada diferencia de rigidez muy superior a la de los tejidos óseos que se pretenden sustituir. Esto

implica un apantallamiento de las tensiones que promueve la reabsorción ósea, con lo cual la densidad del hueso adyacente disminuye, incrementándose así la probabilidad de fractura. En este contexto, es muy interesante diseñar materiales para nuevos implantes con una porosidad gradiente “a la carta”, inspirado en los sistemas biomecánicos receptores, siempre garantizando el equilibrio mecánico, y además el equilibrio biológico de manera que se facilite el *in-growth* y se mejore la osteointegración. Un ejemplo es porosidad gradiente en dirección radial asemejando la estructura del tejido óseo en discos intervertebrales y la sustitución de tejido óseo afectado por tumores.

2. Vehículos espaciales, para fabricación de dispositivos tipo *Loop Heat Pipe*: Estos dispositivos realizan una transferencia de calor de alta eficiencia, disipando el calor generado en las placas soporte de la electrónica al espacio exterior a través de la superficie del radiador. El funcionamiento de este dispositivo se basa en el efecto diodo: transmisión de calor en una sola dirección. Primero, el calor entra en el evaporador y vaporiza el fluido de trabajo en la superficie exterior de la denominada mecha primaria, también conocida comúnmente por su palabra inglesa, *wick*. Las mechas no son más que materiales metálicos porosos. La posibilidad de fabricar esta porosidad gradiente radial en vez de homogénea hacer pensar en un efecto directo de mejora en la eficiencia de estos dispositivos.

3. Combustibles nucleares, para fabricación de materiales que simulan la estructura de las pastillas de combustible nuclear irradiado o gastado: El uso de combustibles nucleares reales, plantea la necesidad de conocer en detalle el comportamiento del combustible irradiado o gastado, almacenado en un repositorio intermedio o definitivo, para poder satisfacer sus exigencias. A escala de laboratorio, se emplean materiales cerámicos que son similares a los combustibles nucleares y que simulan algunas de las características de las pastillas de combustible irradiado o gastado real, como son las propiedades mecánicas, propiedades químicas, formación de óxidos, fases secundarias, etc. Entre todos los análogos que se emplean para el estudio de la caracterización del combustible irradiado o gastado, el CeO_2 está siendo ampliamente usado debido a que su estructura es semejante a la estructura y propiedades de los óxidos de uranio y actínidos como el plutonio. En este contexto, es muy interesante emplear materiales con gradiente radial simulando la estructura real de las pastillas de combustible nuclear tras reaccionar en el reactor como consecuencia de la aparición de He, gases y otros productos de fisión que se forman durante las reacciones y que interaccionan y modifican la microestructura del propio combustible.

Referencias

- [1] Oh et al. Microstructures and Mechanical Properties of Porosity-Graded. 2003, Materials Transactions, Vol. 44, No. 4 (2003) pp. 657 to 660.
- [2] Asaoka K., et al. s.l.: Journal of Biomedical Materials Research. 19(6): p. 699-713., 1985.
- [3] Cirincione R., et al. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures. 2002.
- [4] Dunand, D. C. Processing of titanums foams. 2004. Advanced Engineering Materials. 6(6): p. 369-376.
- [5] Schuh, C., et al. 2000. Acta Materialia, 48(8): p. 1639-1653.
- [6] Taylor, N., et al. 1993. Acta Metallurgica Et Materialia. 41(3): p. 955-965.
- [7] Dewidar, Lim. Propiedades de Ti-6Al-4V de núcleo sólido y la superficie porosa. 2008, Journal of Alloys and Compounds 454,442–446.
- [8] Singh R., Lee P.D.,Dashwood R.J. Lindey T.C. Titanium foams for biomedical applications: a review. 2010, Materials Technology, Vol 25, NO 3/4, pag:127-136.
- [9] Ryan, G. E., et al. Biomaterials. 2008. 29(27): p. 3625-3635.
- [10] Studart A.R, Gonzenbach U.T,Tervoort E, Gauckler L. J. 2006, J. Am. Ceram. Soc., 89, (6), 1771.
- [11] Chino Y., Dunand D.C. Directionally freeze-cast titanium foams with aligned elongated pores. 2008; Acta Materialia, 56, 105-113.
- [12] Yook S.W., Yoon B.H., Kim H.E., Koh Y.H. and Kim Y.S. 2008: Mater. Lett., 62, (30), 4506–4508.
- [13] Okazaki, Lifland y. Las propiedades mecánicas de un implante dental de Ti-6Al-4V. 1993.
- [14] Lifland M.L., Okazaki K. Properties of titanium dental implants produced by electro-discharge compaction. 1994. Clinical Material. V17.Pages 203–209.
- [15] Wen, C. E., et a. Procesado de Ti y Mg poroso y biocompatible. 2001, Scripta Materialia,45(10): p. 1147-1153.
- [16] Lee, W. H. and Hyun, C. Y. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 189(1-3): p. 219-223. 2007, Journal of Materials Processing Technology. 189(1-3): p. 219-223.
- [17] Vamsi Krishna, B., et al. 2008. Acta Biomaterialia, 4(3): p. 697-706.
- [18] Traini, Mangano, Sammons, Macchi, Piattelli. Sinterización metálica por láser directo, como nuevo enfoque para la fabricación de un material isoelástico funcionalmente graduado para la fabricación de implantes dentales de Ti porosos. 2008.

Descripción detallada de la invención

La presente invención tiene por objeto un dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, así como el procedimiento de obtención de las piezas sinterizadas y sus correspondientes usos

El dispositivo, fabricado de materiales tales como aceros de lata resistencia, WC-Co, acers rápidos, cerámicas, etc, permite obtener una pieza con un gradiente radial de N capas (donde N varía de 2 hasta un valor entero que dependerá del ancho de las capas y el diámetro total de la pieza, siendo este último un máximo de 300mm) está constituido por los siguientes elementos, cuando se aplica una única presión uniaxial con simple efecto superior en la compactación:

- a) 1 matriz.
- b) 1 sufridera
- c) Juego de punzones de compactación, formado por: 1 punzón-núcleo y (N-1) punzones-casquillos.
- d) Utillaje de extracción, formado por: 1 base extractora, N extractores y sus correspondientes suplementos de base extractora.
- e) Utillaje de centrado, formado por 1 centrador y 1 base de centrado.

En el caso de aplicar presión de compactación uniaxial con doble efecto, es decir, superior e inferior, el dispositivo estará constituido por:

- a) 1 matriz.
- b) Juego de punzones de compactación, formado por: 1 pareja de punzón-núcleo (superior e inferior), (N-1) parejas de punzones-casquillos.
- c) Utillaje de extracción, formado por: 1 base extractora, N extractores y sus correspondientes suplementos de base extractora.
- d) Utillaje de centrado, formado por 1 centrador y 1 base de centrado

El dispositivo permite fabricar piezas a partir de cualquier tipo de material y mezcla en polvo, con o sin espaciadores, y sus respectivas combinaciones. Los polvos y espaciadores pueden tener composición, tamaño de partículas y morfología diferente.

8

En el caso de utilizar espaciadores, hay que proceder a su eliminación previamente a la etapa de sinterización, de manera adecuada según su naturaleza (por tratamiento térmico o lixiviación).

Además, permite obtener piezas a partir de polvos diferentes y sus combinaciones. Además se puede usar diferentes presiones de compactación, geometrías, tipos de lubricación, diseños de gradiente de porosidad radial. A continuación se detallan estas posibles variaciones:

El dispositivo permite aplicar presiones de compactación iguales y/o diferentes (tanto en el núcleo como en las distintas capas concéntricas i) y fabricar piezas con cualquier geometría o combinación, de sección constante o escalonada (cilíndrica, poligonal regular o irregular), para obtener volúmenes de dos o más capas concéntricas, incluso con el núcleo hueco.

Dependiendo de la capacidad de las prensas y de las propiedades mecánicas de los materiales usados para fabricar el dispositivo de compactación, así como del grado de compresibilidad de los materiales a compactar y de forma orientativa, la altura de las piezas en verde puede variar entre 1 y 40 mm y la anchura o diámetro, dependiendo del número y espesor de las capas del gradiente, variará entre 6 y 300 mm.

La lubricación descrita en el procedimiento de obtención puede ser sustituida por una lubricación en masa de la mezcla de material en polvo.

El uso del dispositivo permite obtener diferentes diseños de gradiente radial de porosidad, pudiendo variar éste, desde el núcleo del compacto hacia el exterior, de forma creciente y/o decreciente, total o por zonas. Para obtener los gradientes diseñados se puede variar y/o combinar:

- Material en polvo de partida: tipo, tamaño y morfología de partículas.
- Uso de espaciadores: proporción, tamaño y morfología de partículas.
- Presiones de compactación.
- Temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización.

Descripción detallada del procedimiento de obtención

A continuación se describe de manera detallada el procedimiento de obtención en sus dos variantes A) y B).

A. Aplicando presión de compactación uniaxial con simple efecto.

Comprende las siguientes etapas:

- a) Preparación y homogenización del material: se calcula la masa necesaria del material en polvo, en función de las dimensiones finales de la pieza y la porosidad diseñada en cada capa. La porosidad dependerá del polvo o la mezcla de polvo con espaciadores y lubricantes en cada caso.
- b) Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde. Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de menor diámetro; **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y (N-1) punzón-casquillo, comenzando desde el correspondiente a la capa N; **3)** se llena de material en polvo el hueco cilíndrico central; **4)** se compacta el polvo con el punzón-núcleo; **5)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento correspondiente, para extraer el núcleo en verde utilizando el extractor-núcleo y, finalmente; **6)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
- c) Compactación de las capas i consecutivas ($2 \leq i \leq N$). Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo (i+1); **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y punzones-casquillos desde el N hasta el (i+1); **3)** se coloca y se centra la pieza en verde obtenida tras la última compactación (i-1); **4)** se centra el montaje de punzones correspondiente (hasta i-1) con el utillaje de centrado y el centrador; **5)** se llena de material en polvo el hueco de la capa i; **6)** se retira el utillaje de centrado; **7)** se compacta el polvo con el punzón capa i; **8)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento i; **9)** se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor-capas i y, finalmente; **10)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
- d) Sinterización de la pieza resultante: Tiene lugar en un horno a temperatura, tiempo y atmósfera apropiadas para el material utilizado.

B. Aplicando presión de compactación uniaxial con doble efecto.

Comprende las siguientes etapas:

- a) Preparación y homogenización del material: se calcula la masa necesaria del material en polvo, en función de las dimensiones finales de la pieza y la porosidad diseñada en cada capa. La porosidad dependerá del polvo o la mezcla de polvo con espaciadores y lubricantes en cada caso.
- b) Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde. Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de menor diámetro; **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, $(N-1)$ punzones-casquillos, comenzando desde el correspondiente a la capa N ; **3)** se llena de material en polvo el hueco cilíndrico central; **4)** se compacta el polvo con la pareja de punzones-núcleo; **5)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento correspondiente, para extraer el núcleo en verde utilizando el extractor-núcleo y, finalmente; **6)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
- c) Compactación de las capas i consecutivas ($2 \leq i \leq N$). Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior de la pareja de punzones-casquillos $(i+1)$; **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz y punzones-casquillos desde el N hasta el $(i+1)$; **3)** se coloca el montaje de punzones inferiores, formado por el punzón-núcleo y los punzones-casquillos hasta la capa i ; **4)** se coloca y se centra la pieza en verde obtenida tras la última compactación $(i-1)$; **5)** se centra el montaje de punzones superiores correspondiente (hasta $i-1$), con el utillaje de centrado y el centrador; **6)** se llena de material en polvo el hueco de la capa i ; **7)** se retira el utillaje de centrado; **8)** se compacta el polvo con la pareja de punzones capa i ; **9)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento i ; **10)** se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor-capa i y, finalmente; **11)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
- d) Sinterización de la pieza resultante: Tiene lugar en las condiciones apropiadas para el material utilizado (temperatura, tiempo y atmósfera).

Ejemplo de realización de la invención

La presente invención se ilustra con el siguiente ejemplo no limitativo: *cilindro de Ti c.p. con porosidad gradiente radial en 3 capas concéntricas*. Comprende las siguientes etapas:

- a) **Preparación y homogenización del material:** se calcula la masa necesaria de polvo de Ti c.p. Grado IV, con densidad = 4.51 g/cm^3 y tamaño medio de las partículas de $59 \mu\text{m}$, en función de la altura y la porosidad previamente diseñada en cada capa. Se dispone de la curva de compresibilidad del polvo. Se recoge en la siguiente Tabla 1, los diámetros y las alturas del diseño así como presión de compactación, densidad relativa y masa calculada en cada capa.

Tabla 1. Dimensiones, presión de compactación, densidad relativa y masa por capas.

Capa	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Presión compactación (MPa)	Densidad relativa (%)	Masa Ti (g)
Núcleo	8	20	500	78.00	3.53
N=2	14	20	250	63.75	5.96
N=3	20	20	125	54.37	7.85

- b) **Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde.** Tiene lugar tras los siguientes pasos:
- 1) Se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de diámetro 14mm, con suspensión lubricante de cera en acetona (20 g de cera por 100 cm³ de acetona).
 - 2) Se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera, punzón-casquillo de la capa N=3 y punzón-casquillo de la capa N=2.
 - 3) Se llena el hueco central con 3.53 g de Ti c.p.
 - 4) Se compacta el polvo con el punzón-núcleo a 500 MPa en una máquina de carga uniaxial universal.
 - 5) Se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento de base extractora para N=1, para extraer el núcleo en verde utilizando el extractor para N=1.
 - 6) Se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a 500°C de temperatura durante 60 minutos en alto vacío.

- c) Compactación de las capa N= 2. Tiene lugar tras los siguientes pasos.
- 1) Se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de diámetro 20mm, con suspensión lubricante de cera en acetona (20 g de cera por 100 cm³ de acetona).
 - 2) Se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y punzón-casquillo de la capa N=3
 - 3) Se coloca y se centra la pieza en verde obtenida en la compactación anterior.
 - 4) Se centra el montaje de punzón-núcleo con el utillaje de centrado y el centrador.
 - 5) Se llena el hueco de la capa N=2 con 5.96 g de Ti c.p.
 - 6) Se retira el utillaje de centrado
 - 7) Se compacta el polvo con el punzón-casquillo de la capa N= 2, a 250 MPa en una máquina de carga uniaxial universal.
 - 8) Se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento de base extractora N=2.
 - 9) Se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor de la capa N=2
 - 10) Se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a 500°C de temperatura durante 60 minutos en alto vacío.
- d) Compactación de las capa N= 3. Tiene lugar tras los siguientes pasos.
- 1) Se lubrica la superficie interior de la matriz con suspensión lubricante de cera en acetona (20 g de cera por 100 cm³ de acetona).
 - 2) Se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz y sufridera.
 - 3) Se coloca y se centra la pieza en verde obtenida en la compactación anterior.
 - 4) Se centra el montaje de punzón-núcleo y punzón-casquillo de la capa N=2, con el utillaje de centrado y el centrador.
 - 5) Se llena el hueco de la capa N=3 con 7.85 g de Ti c.p.
 - 6) Se retira el utillaje de centrado.
 - 7) Se compacta el polvo con el punzón-casquillo de la capa N= 3, a 125 MPa en una máquina de carga uniaxial universal.
 - 8) Se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento de base extractora N=3.
 - 9) Se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor de la capa N=3
 - 10) Se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a 500°C de temperatura durante 60 minutos en alto vacío.

13

- e) Sinterización de la pieza resultante: La pieza resultante en verde se introduce en el horno de sinterización a 1250 °C, en alto vacío, durante 2 horas. Las características de la pieza acabada están recogidas en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2.- Características mecánicas y geométricas de la pieza a acaba.

Capa	M.de Young Experiment. (GPa)	Límite de fluencia (MPa)	Porosidad Experimet. (% Vol)	Diámetro exterior (mm)	Altura (mm)
Núcleo	77	283.5	14	7	18.50
N=2	31		38	15	17.80
N=3	11		57	18	18.70

Descripción de las figuras

Figura 1.- Describe las partes que componen el dispositivo de compactación uniaxial para su uso con simple efecto (A) y doble efecto (B), en el caso de obtención de piezas cilíndricas con capas N=4.

- 1.-matriz
- 2.-sufridera
- 3 y 3b.-punzón-casquillo de la capa N=4
- 4 y 4b.-punzón-casquillo de la capa N=3
- 5 y 5b.-punzón-casquillo de la capa N=2
- 7 y 7b.-punzón-núcleo
- 8.-base centradora
- 9.-centrador
- 10.-base extractora
- 11.-suplemento base extractora núcleo
- 12.-suplemento base extractora capa N=2
- 13.-suplemento base extractora capa N=3
- 14.-suplemento base extractora capa N=4
- 15.-extractor capa N=2

14

16.-extractor capa N=3

17.-extractor capa N=4

Figura 2.- Secciones longitudinales del dispositivo en tres momentos diferentes del procedimiento de compactación uniaxial con simple efecto (A). Caso de obtención de piezas cilíndricas con capas N=4. Imagen Izquierda: compactación del núcleo. Imagen central: centrado para la compactación de la capa N=2. Imagen derecha: extracción tras la compactación de la capa N=2.

6. Polvo Ti c.p.

Figura 3.- Secciones longitudinales del dispositivo en tres momentos diferentes del procedimiento de compactación uniaxial con doble efecto (B). Caso de obtención de piezas cilíndricas con capas N=4. Imagen Izquierda: compactación del núcleo. Imagen central: centrado para la compactación de la capa N=2. Imagen derecha: extracción tras la compactación de la capa N=2.

Reivindicaciones

1.- Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, caracterizado porque comprende:

- a) Una matriz.
- 5 b) Una sufridera
- c) Juego de punzones de compactación, formado por: 1 punzón-núcleo y (N-1) punzones-casquillos.
- d) Utillaje de extracción, formado por: 1 base extractora, N extractores y sus correspondientes suplementos de base extractora.
- 10 e) Utillaje de centrado, formado por 1 centrador y 1 base de centrado.

2.- Procedimiento de obtención de piezas sinterizadas utilizando el dispositivo descrito en la reivindicación 1 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 15 a) Preparación y homogenización del material: se calcula la masa necesaria del material en polvo, en función de las dimensiones finales de la pieza y la porosidad diseñada en cada capa. La porosidad dependerá del polvo o la mezcla de polvo con espaciadores y lubricantes en cada caso.
- b) Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde. Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de menor diámetro; **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y (N-1) punzón-casquillo, comenzando desde el correspondiente a la capa N; **3)** se llena de material en polvo el hueco cilíndrico central; **4)** se compacta el polvo con el punzón-núcleo; **5)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento correspondiente, para extraer el núcleo en verde utilizando el extractor-núcleo y, finalmente; **6)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.
- 20 c) Compactación de las capas i consecutivas ($2 \leq i \leq N$). Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo (i+1); **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, sufridera y punzones-casquillos desde el N hasta el (i+1); **3)** se coloca y se centra la pieza en verde obtenida tras la última compactación (i-1); **4)** se centra el montaje de punzones correspondiente (hasta i-1) con el utillaje de centrado y el centrador; **5)** se llena de material en polvo el hueco de la capa i; **6)** se retira el utillaje de centrado; **7)** se compacta el
- 25
- 30

16

polvo con el punzón capa i; **8)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento i; **9)** se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor-capas i y, finalmente; **10)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.

5

d) Sinterización de la pieza resultante: Tiene lugar en un horno a temperatura, tiempo y atmósfera apropiadas para el material utilizado.

3.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se aplica una presión de compactación uniaxial con simple efecto superior.

10

4.- Dispositivo de compactación de polvos para obtener piezas sinterizadas con porosidad gradiente radial, caracterizado porque comprende:

a) Una matriz.

15

b) Un juego de punzones de compactación, formado por: 1 pareja de punzón-núcleo (superior e inferior), (N-1) parejas de punzones-casquillos.

c) Utillaje de extracción, formado por: 1 base extractora, N extractores y sus correspondientes suplementos de base extractora.

d) Utillaje de centrado, formado por 1 centrador y 1 base de centrado.

20

5.- Procedimiento de obtención de piezas sinterizadas utilizando el dispositivo descrito en la reivindicación 4 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) Preparación y homogenización del material: se calcula la masa necesaria del material en polvo, en función de las dimensiones finales de la pieza y la porosidad diseñada en cada capa. La porosidad dependerá del polvo o la mezcla de polvo con espaciadores y lubricantes en cada caso.

25

b) Primera compactación en la que se obtiene la pieza núcleo en verde. Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior del punzón-casquillo de menor diámetro; **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz, (N-1) punzones-casquillos, comenzando desde el correspondiente a la capa N; **3)** se llena de material en polvo el hueco cilíndrico central; **4)** se compacta el polvo con la pareja de punzones-núcleo; **5)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el suplemento correspondiente, para extraer el núcleo en verde utilizando el

30

17

extractor-núcleo y, finalmente; **6)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.

c) Compactación de las capas i consecutivas ($2 \leq i \leq N$). Tiene lugar tras los siguientes pasos: **1)** se lubrica la superficie interior de la pareja de punzones-casquillos ($i+1$); **2)** se colocan por este orden las partes del dispositivo: matriz y punzones-casquillos desde el N hasta el ($i+1$); **3)** se coloca el montaje de punzones inferiores, formado por el punzón-núcleo y los punzones-casquillos hasta la capa i; **4)** se coloca y se centra la pieza en verde obtenida tras la última compactación ($i-1$); **5)** se centra el montaje de punzones superiores correspondiente (hasta $i-1$), con el utillaje de centrado y el centrador; **6)** se llena de material en polvo el hueco de la capa i; **7)** se retira el utillaje de centrado; **8)** se compacta el polvo con la pareja de punzones capa i; **9)** se sitúa todo el conjunto sobre la base extractora y el correspondiente suplemento i; **10)** se extrae toda la pieza prensada hasta el momento con el extractor-capa i y, finalmente; **11)** se eliminan los restos de lubricante dentro del horno a una temperatura y tiempo adecuado dependiendo el tipo de lubricante.

d) Sinterización de la pieza resultante: Tiene lugar en las condiciones apropiadas para el material utilizado (temperatura, tiempo y atmósfera).

6. -Procedimiento según reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque se aplica una presión de compactación uniaxial con doble efecto superior e inferior.

7.- Piezas sinterizadas obtenidas según reivindicaciones anteriores, para su uso en implantes óseos, piezas auto lubricadas, disipadores de calor de alta eficiencia y simulación de pastillas de combustible nuclear irradiado o gastado.

18

Figuras

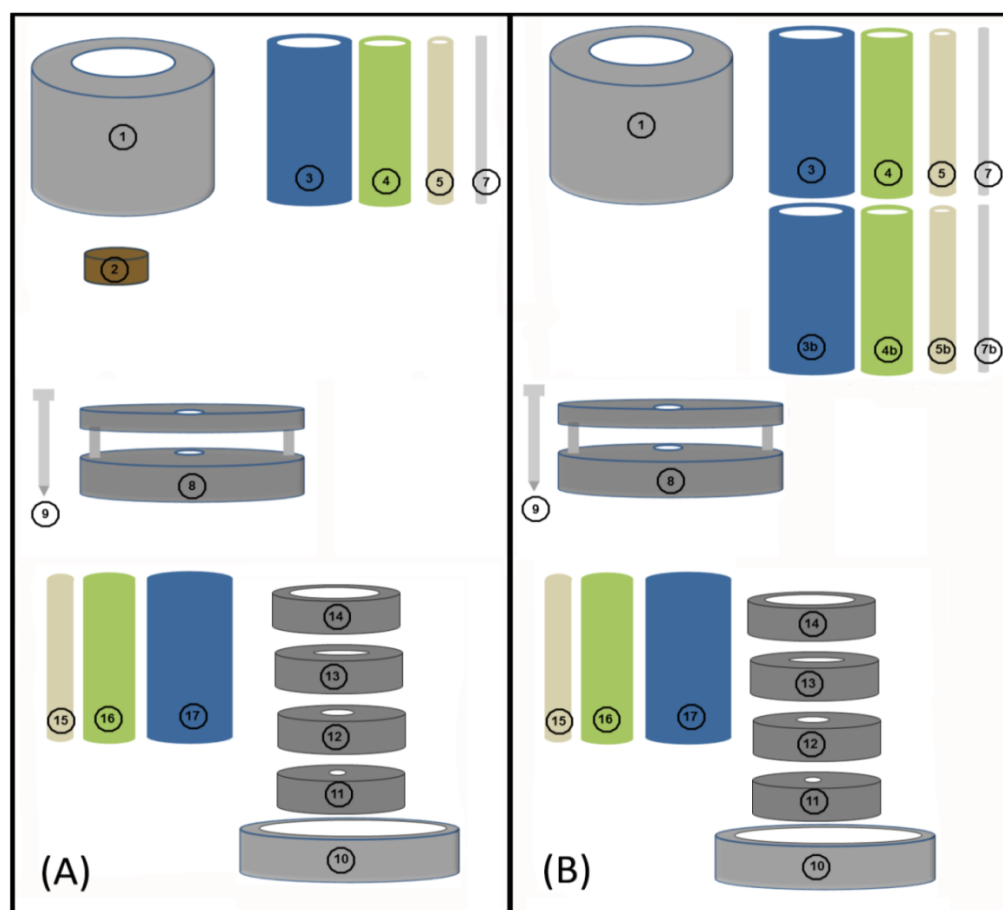
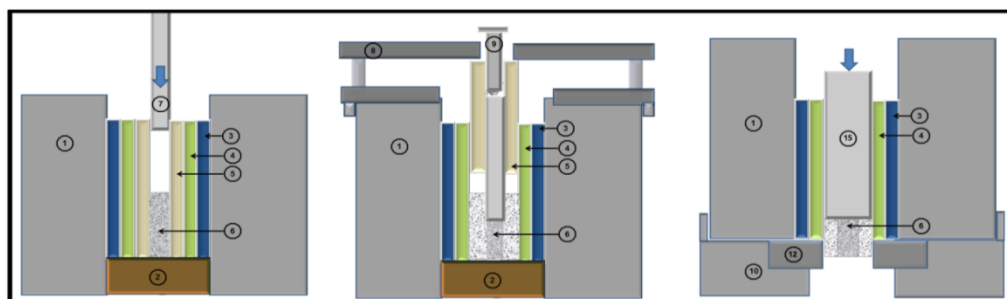


Figura 1

5

10

19



5

Figura 2

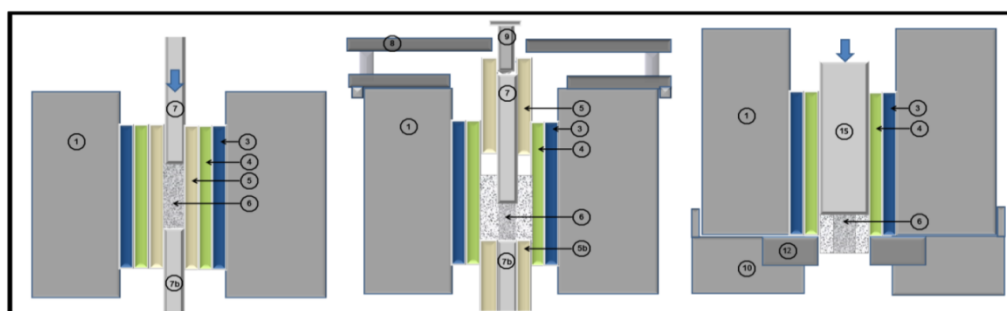


Figura 3

10

Resumen

La presente invención tiene por objeto un dispositivo que permite realizar dos compactaciones o más concéntricas, en distintas etapas de llenado y compactación, pudiendo emplear masas y presiones diferentes que, una vez sinterizadas, dan como resultado zonas de diferente porosidad en una única pieza y con una transición en gradiente según el diseño. Es de aplicación en soluciones para implantes óseos, piezas auto lubricadas, disipadores de calor de alta eficiencia y simulación de combustibles nucleares.



Aplicaciones Porosas Avanzadas



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA



NORTHWESTERN
UNIVERSITY



Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



JUNTA DE ANDALUCÍA

